



Universidade de Aveiro Departamento de Biologia
2018

**Daniela Filipa Quintas
do Nascimento**

**Níveis de poluentes orgânicos persistentes em
Golfinhos-comuns (*Delphinus delphis*) em Portugal**

DECLARAÇÃO

Declaro que este relatório é integralmente da minha autoria, estando devidamente referenciadas as fontes e obras consultadas, bem como identificadas de modo claro as citações dessas obras. Não contém, por isso, qualquer tipo de plágio quer de textos publicados, qualquer que seja o meio dessa publicação, incluindo meios eletrônicos, quer de trabalhos acadêmicos.



**Daniela Filipa Quintas
do Nascimento**

**Níveis de poluentes orgânicos persistentes em
Golfinhos-comuns (*Delphinus delphis*) em Portugal**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biologia Aplicada, realizada sob a orientação científica da Doutora Catarina Eira, equiparada a Investigador Auxiliar do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro e a coorientação científica da Doutora Rute Costa, investigadora em pós-doutoramento do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro.

Parcialmente apoiado por:

Projeto LIFE+ MarPro (NAT/PT/00038) co-finaciado pela União Europeia e pela Sociedade Portuguesa de Vida Selvagem.

Projecto CetSenti RECI/AAG-GLO/0470/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027472), FCT/MCTES (PIDDAC) e FEDER - COMPETE (POFC).

CPRAM Ecomare Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família, particularmente aos meus pais e ao meu irmão.

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Adelaide de Pinho Almeida
Professora Auxiliar c/ Agregação, Universidade de Aveiro

Doutor Pedro Correia Rodrigues
Professor Adjunto Convidado, Instituto Politécnico do Porto - Escola Superior de Educação

Doutora Catarina Isabel da Costa Simões Eira
Equiparada a Investigadora Auxiliar, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família. Aos meus pais e irmão Eduardo, pelo apoio em toda a minha vida e agora durante a realização desta tese. Às minhas avós, aos meus tios e primos por todos os conselhos. Sem eles não tinha chegado até aqui. Aos meus animais de estimação pela companhia.

Um obrigado também à Doutora Catarina Eira, minha orientadora, por toda a orientação e ajuda prestada ao longo deste ano e por todas as sugestões feitas para melhorar a minha tese. À Doutora Rute Costa, minha coorientadora, pela ajuda com os programas estatísticos usados e muito mais.

A todas as pessoas que fazem parte do CRAM-ECOMARE por me terem recebido como parte da equipa durante os meses que lá estive como voluntária. Gostei muito dessa experiência.

A todos os meus amigos, de Mirandela, Vila Real e Aveiro que me ajudaram a desanuviar um bocado e com quem posso desabafar sempre.

O meu muito obrigado a todos.

palavras-chave

Bioacumulação, Cetáceo, Costa portuguesa, Golfinho-comum, Poluente orgânico persistente

resumo

Os Golfinhos-comuns são bons bioindicadores dos efeitos das ameaças naturais e antropogénicas sobre o ecossistema marinho. Uma das ameaças no meio marinho é a presença de poluentes orgânicos persistentes (POPs) que, a longo prazo, podem causar um aumento de mortalidade, principalmente considerando os seus efeitos indiretos.

Os POPs são poluentes lipofílicos muito estáveis e persistentes no ambiente e em seres vivos, podendo sofrer bioacumulação em seres vivos.

O presente estudo consistiu na análise de vários POPs em Golfinhos-comuns arrojados entre 2009 e 2013, na costa portuguesa ($n = 42$). Todo o processo de necrópsia foi realizado na estação de campo de Quiaios. Os POPs foram analisados por cromatografia gasosa com deteção de captura de eletrões (GC-ECD).

Nos Golfinhos-comuns analisados, as concentrações de POPs foram maiores para o Σ DDT (média de $1543 \pm 232 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), seguido do Σ PCB ($1218 \pm 333 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Dentro do Σ DDT a maior concentração foi para o 4,4'-DDE e dentro do Σ PCB as maiores concentrações foram para os PCBs 138, 153 e 180. Em relação à comparação entre machos e fêmeas, as concentrações da grande parte dos POPs foram maiores em Golfinhos-comuns machos do que em fêmeas, provavelmente devido à transferência de poluentes da fêmea para a descendência durante a gestação e a lactação. Quanto à maturidade, as maiores concentrações de POPs encontraram-se em Golfinhos-comuns imaturos exceto para o PCB 153, PCB 180 e Σ PCB. No que diz respeito a diferenças entre anos, o ano 2013 teve menores concentrações que o ano 2009, 2010 e 2011, o que parece indicar uma diminuição gradual dos níveis destes contaminantes no meio marinho.

keywords

Bioaccumulation, Cetacean, Portuguese coast, Common Dolphin, Persistent Organic Pollutant

abstract

Common dolphins are good bioindicators of the effects of natural and anthropogenic threats to the marine ecosystem. One of the main threats is the presence of persistent organic pollutants (POPs), which, in the long term, can cause increased mortality mainly due to their possible indirect effects.

POPs are very stable and persistent lipophilic pollutants in the environment and in living beings and they may bioaccumulate in several organisms.

The present study consisted of the analysis of several POPs in common dolphins between 2009 and 2013, on the Portuguese coast ($n = 42$). The entire necropsy process was performed at the Quiaios field station. The POPs were analyzed by gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD).

Considering the analyzed common dolphins, concentrations of POPs were higher for Σ DDT (mean of $1543 \pm 232 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), followed by Σ PCB ($1218 \pm 333 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Within the Σ DDT, 4,4'-DDE presented the highest concentrations and within the Σ PCB, PCBs 138, 153 and 180 presented the highest concentrations. Regarding the comparison between males and females, the concentrations of the great part of the POPs were higher in male dolphins than in females, probably due to the transfer of pollutants from females to their offspring during gestation and lactation. As for maturity, the highest concentrations of POPs were found in immature common dolphins except for PCB 153, PCB 180 and Σ PCB. Regarding the differences between years, the year 2013 had lower concentrations than the year 2009, 2010 and 2011, which appears to indicate a gradual decrease in levels of these contaminants in the marine environment.

Índice

agradecimentos	VI
resumo.....	VII
abstract.....	VIII
Índice	IX
Índice de Figuras	XI
Índice de Tabelas	XIII
Abreviaturas.....	XIV
1. Introdução	1
1.1 Cetáceos	2
1.1.1 Golfinho-comum.....	3
1.1.2 Ameaças às populações de Golfinho-comum	4
1.1.3 Alimentação e habitat.....	5
1.2 POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes)	5
1.2.1 Estrutura e uso dos POPs da “Dúzia Suja”	8
1.2.1.1 Aldrina	8
1.2.1.2 Dieldrina	9
1.2.1.3 Endrina	9
1.2.1.4 Clordano	9
1.2.1.5 Heptacloro	10
1.2.1.6 Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	11
1.2.1.7 Toxafeno.....	12
1.2.1.8 Dodecloro (Mirex)	12
1.2.1.9 Hexaclorobenzeno (HCB)	13
1.2.1.10 Policlorinados bifenis (PCBs).....	13
1.2.1.11 Dibenzodioxinas Policloradas ou Dioxinas (PCDDs).....	14
1.2.1.12 Dibenzofuranos Policlorados ou Furanos (PCDFs).....	15
1.2.2 Produção e uso	15
1.2.3 Bioacumulação.....	15
1.2.4 Libertação e destino no ambiente	16
1.2.5 Disruptores endócrinos	17
1.3 POPs em cetáceos.....	18
1.3.1 Localização da bioacumulação dos POPs nos cetáceos	18
1.3.2 Transferência materna dos POPs para a descendência	19
1.3.3 POPs com maiores concentrações em cetáceos	20
1.3.4 POPs em Golfinho-comum	21
1.4 Objetivos do trabalho	22
2. Metodologia.....	23
2.1 Área de estudo	23
2.2 Recolha de amostras	24
2.3 Procedimento Analítico	25
2.4 Análise estatística	26
3. Resultados.....	27

4.	Discussão.....	37
5.	Conclusão	41
6.	Referências bibliográficas	43

Índice de Figuras

Figura 1: Golfinho-comum (<i>Delphinus delphis</i>), indivíduo adulto e cria	3
Figura 2: Avistamentos de Golfinho-comum entre 2011 e 2015 (<i>Delphinus delphis</i>), (MARPRO, 2016)	3
Figura 3: Aplicação das várias substâncias (ASAE, n.d.)	7
Figura 4: Fórmula estrutural aldrina (https://en.wikipedia.org/wiki/Aldrin)	8
Figura 5: Fórmula estrutural dieldrina (https://es.wikipedia.org/wiki/Dieldrina)	9
Figura 6: Fórmula estrutural endrina (https://gl.wikipedia.org/wiki/Endrina)	9
Figura 7: Fórmula estrutural clordano (https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/45378?lang=pt&region=PT)	10
Figura 8: Fórmula estrutural clordano cis e trans (Oliveira, 2011)	10
Figura 9: Fórmula estrutural heptacloro (http://www.pesticideinfo.org/ChemGifs/PC35098.gif)	11
Figura 10: Fórmula estrutural heptacloro epóxido cis e trans (Oliveira, 2011)	11
Figura 11: Fórmula estrutural DDT (http://higieneatual.blogspot.com/2011/11/ddt-o-heroi-proscrito.html)	12
Figura 12: Fórmula estrutural toxafeno (https://pt.wikipedia.org/wiki/Toxafeno)	12
Figura 13: Fórmula estrutural dodecloro (https://es.wikipedia.org/wiki/Mirex)	13
Figura 14: Fórmula estrutural hexaclorobenzeno (http://www.wikiwand.com/pt/Hexaclorobenzeno)	13
Figura 15: Fórmula estrutural PCB (https://pt.wikipedia.org/wiki/Bifenilpoliclorado)	14
Figura 16: Fórmula estrutural dioxina (https://it.wikipedia.org/wiki/File:TCDD_struttura.svg)	14
Figura 17: Fórmula estrutural furano (https://it.wikipedia.org/wiki/TCDF)	15
Figura 18: Localização dos eventos de arrojamento dos Golfinhos-comuns amostrados e analisados no presente estudo	24
Figura 19: Percentagem de Golfinhos-comuns amostrados de acordo com o estado de maturidade	27
Figura 20: Percentagem de Golfinhos-comuns amostrados de acordo com o sexo	27
Figura 21: Percentagem de Golfinhos-comuns amostrados de acordo com o ano de arrojamento	28
Figura 22: Relação percentual entre o sexo e a maturidade dos Golfinhos-comuns amostrados .	28
Figura 23: Comparação par a par dos valores de PCB 28 obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	32

Figura 24: Comparação par a par dos valores de PCB 52 obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	32
Figura 25: Comparação par a par dos valores de α -HCH obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	33
Figura 26: Comparação par a par dos valores de δ -HCH obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	33
Figura 27: Comparação par a par dos valores de γ -HCH obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	34
Figura 28: Comparação par a par dos valores de Heptacloro obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	34
Figura 29: Comparação par a par dos valores de Aldrina obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	35
Figura 30: Comparação par a par dos valores de isodrina obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	35
Figura 31: Comparação par a par dos valores de endrina obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	36
Figura 32: Comparação par a par dos valores de 4,4'-DDT obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas	36

Índice de Tabelas

Tabela 1: Número de Golfinhos-comuns por maturidade, sexo e ano analisados	25
Tabela 2: Valor médio e erro padrão (EP), mediana e range (máx-min) dos valores obtidos para cada parâmetro avaliado	29
Tabela 3: Apresentação das diferenças significativas (ou perto da significância) dos valores de POPs de acordo com o sexo e maturidade dos indivíduos, utilizando o teste de Mann-Whitney. (-) valores menores, (+) valores mais elevados	30
Tabela 4: Apresentação das diferenças significativas (ou perto da significância) dos valores de POPs, de acordo com o ano de amostragem dos indivíduos, utilizando o teste de teste de Kruskal-Wallis e teste post-hoc de Dunn. (-) valores menores, (+) valores mais elevados	31

Abreviaturas

%	Porcentagem
Σ DDT	Somatório de Diclorodifeniltricloroetano
Σ PBDEs	Somatório de Éter difenilo polibromado
Σ PCB	Somatório de Policlorinados Bifenis
$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Micrograma por Quilograma
$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Micrograma por Litro
BTAM	Banco de Tecidos de Animais Marinhos
CetSenti	Cetáceos como organismos sentinelas da saúde do meio marinho
DBio–UA	Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro
DDD	Diclorodifenidicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
ECS	Sociedade Europeia de Cetáceos
EEA GRANTS	Espaço Económico Europeu
EPS	Espécie Protegida Europeia
FCT	Fundação para a Ciência e a Tecnologia
GC-ECD	Cromatografia gasosa com deteção de captura de iões
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
H	Valor do teste Kruskal-Wallis
HBB	Hexabromobifenil
HBCD	Hexabromociclododecano
HCB	Hexaclorobenzeno
Hepta-BDE	Éter Heptabromodifenílico
Hexa-BDE	Éter Hexabromodifenílico
ICNF	Instituto da Conservação da Natureza e Florestas
IUCN	União Internacional para a Conservação da Natureza
MSFD	Diretiva-Quadro "Estratégia Marinha" da União Europeia
OCP	Pesticida Organoclorado
OCs	Compostos Organoclorados
ONU	Organização das Nações Unidas
OSPAR	Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste

p	Valor de significância
PBDE	Éter difenilo polibromado
PCB	Policlorinados Bifenis
PeCB	Pentaclorobenzeno
Penta-BDE	Éter Pentabromodifenílico
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
SPVS	Sociedade Portuguesa de Vida Selvagem
Tetra-BDE	Éter Tetrabromodifenílico
U	Valor do teste Mann-Whitney U
ww	Peso húmido
α -HCH	Alfa-hexaclorociclohexano
γ -HCH	Gama-hexaclorociclohexano ou Lindano
δ -HCH	Delta-hexaclorociclohexano

1. Introdução

A partir da década de 40 verificou-se um acentuado desenvolvimento industrial acompanhado de impactes em todos os ecossistemas, em grande parte envolvendo o aumento de pressão sobre os ecossistemas marinhos. Assim, foi necessário estabelecer diversos acordos internacionais com o objetivo de diminuir as consequências nefastas que as atividades antropogénicas podem provocar nos oceanos. Talvez o documento mais recente no âmbito da União Europeia com o intuito de proteção dos ecossistemas no meio marinho seja a Diretiva-Quadro “Estratégia Marinha” da União Europeia (MSFD) cujo objetivo primordial era que uma série de descritores selecionados, incluindo a os níveis de contaminação, permitissem contribuir para o “Bom Estado Ambiental” do meio marinho europeu até 2020 (Diretiva 2008/56/CE do Parlamento Europeu e do Conselho e Decisão da Comissão 2010/477/EU). A Decisão referente à avaliação do estado ambiental do meio marinho foi revogada recentemente pela Decisão (EU) 2017/848 da Comissão, em que foram introduzidos novos níveis de avaliação dentro dos descritores previamente definidos.

Existem registos que indicam que a costa Atlântica da Península Ibérica, que compreende as costas de Portugal e Espanha, tem mais de 300 espécies de peixes, 75 espécies de cefalópodes e 20 mamíferos marinhos, sendo que 16 são cetáceos (Durante, Santos-Neto, Azevedo, Crespo, & Lailson-Brito, 2016). No entanto, pelo menos no que se refere ao grupo dos cetáceos, os dados compilados no âmbito do projeto LIFE MarPro (LIFE MarPro NAT/PT/00038) já demonstraram que na costa continental portuguesa podem ser detetadas 28 espécies de cetáceos.

As espécies de cetáceo mais encontradas nestes dois países são Roaz (*Tursiops truncatus*), Golfinho-comum (*Delphinus delphis*), Boto (*Phocoena phocoena*), Golfinho de Risso (*Grampus griseus*), Baleia-piloto (*Globicephala melas*) e Golfinho-riscado (*Stenella coeruleoalba*) (Durante et al., 2016). O Golfinho-comum foi escolhido para este estudo por causa desta abundância de indivíduos que faz com que seja mais facilmente encontrado em arrojamentos na costa portuguesa (eg. Monteiro et al., 2016).

1.1 Cetáceos

Os cetáceos são um grupo de mamíferos marinhos que têm grandes reservas lipídicas e estão no topo da cadeia alimentar sendo, por isso, bons bioindicadores dos efeitos das ameaças naturais e antropogénicas de todo o ecossistema marinho (Barbosa, 2015; Durante et al., 2016; Leonel, Sericano, Fillmann, Secchi, & Montone, 2010; Lundin et al., 2016; Monteiro et al., 2016).

Uma das ameaças mais importantes para estes animais é a biodisponibilidade de contaminantes no ambiente e nas presas, incluindo os compostos poluentes orgânicos persistentes (POPs) (Barbosa, 2015). O estudo da presença de contaminantes em cetáceos é muito importante porque fornece informações sobre a acumulação dos mesmos nas suas populações, que podem por sua vez dar indicações sobre que o risco a que os seres Humanos estão sujeitos como consumidores de alimentos que também são presas de cetáceos (Leonel et al., 2010; Murphy et al., 2010).

Para além disso, mesmo depois da sua morte, os cetáceos desempenham uma função ecológica importante pela transferência de nutrientes para as comunidades bentónicas, pelo que, são espécies extremamente importantes para a manutenção dos ecossistemas marinhos (Fernandez, 2012).

No estudo de contaminantes em cetáceos, foi selecionada a recolha de amostras em animais arrojados que morreram recentemente em detrimento de animais vivos por várias razões. Por um lado, porque as biopsias podem causar as lesões nos animais, por outro lado a amostragem de arrojamentos mortos é um método menos dispendioso, não causa problemas éticos, permite recolher vários tecidos do animal e pode fornecer dados importantes como a idade, sexo, tamanho, estado reprodutivo, entre outros (Pierce et al., 2008). Salienta-se que em alguns casos os animais arrojados, podem ter morrido devido a alguma patologia, encontrando-se em má condição física e/ou deteriorados (Ellisor et al., 2013; Méndez-Fernandez, Galluzzi Polesi, Taniguchi, Santos, & Montone, 2016). No entanto, os Golfinhos-comuns arrojados na costa continental portuguesa, depois de devidamente necropsiados, evidenciam que a causa de morte foi, na maior parte dos casos, captura accidental por artes de pesca, apresentando-se os animais em boa condição física, não havendo por isso enviesamento dos dados recolhidos devido a possíveis patologias.

1.1.1 Golfinho-comum

O Golfinho-comum (*Delphinus delphis* [Linnaeus, 1758]) (Figura 1) é um mamífero da Ordem Cetartiodactyla, Infraordem Cetacea, Superfamília Odontoceti (cetáceos com dentes) e da Família Delphinidae. Na fase adulta, os machos podem chegar a medir até 2,30 metros de comprimento e a pesar mais de 100 kg, sendo as fêmeas ligeiramente mais pequenas, medindo até 1,93 metros (Perrin, Würsig, & Thewissen, 2009). As crias nascem com cerca de 90 centímetros (Danil, 2004; Mantello, 2008; Murphy & Rogan, 2006; Perrin et al., 2009).

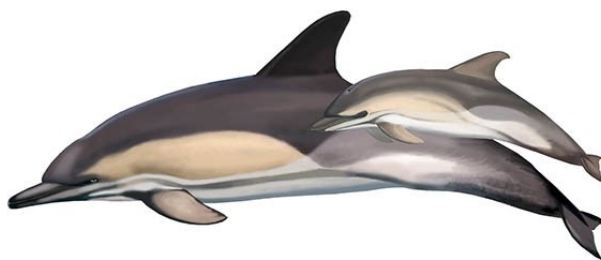


Figura 1: Golfinho-comum (*Delphinus delphis*), indivíduo adulto e cria (adaptado de MARPRO, 2016)

O Golfinho-comum é um dos pequenos cetáceos mais abundantes e amplamente distribuídos nas águas da costa continental Portuguesa (Figura 2), sendo esta uma das razões para que esta espécie apresente as maiores taxas de arrojamento em Portugal continental (eg, Monteiro et al., 2016).

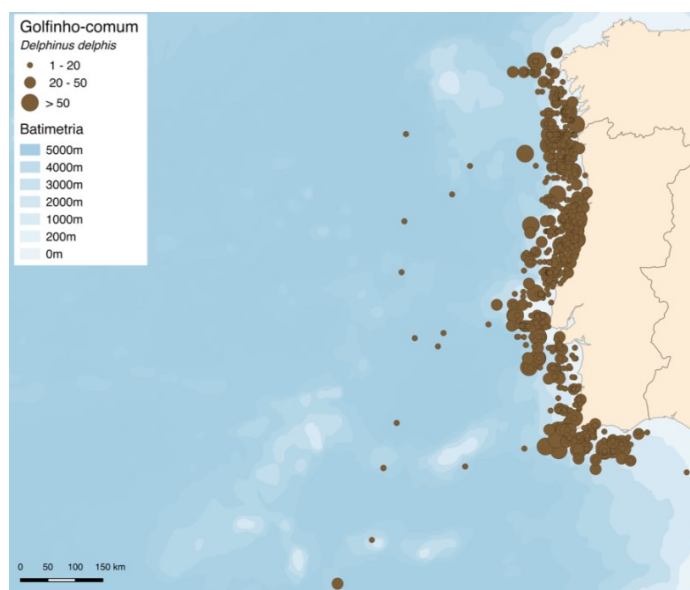


Figura 2: Avistamentos de Golfinho-comum entre 2011 e 2015 (*Delphinus delphis*), (MARPRO, 2016)

Está classificado no anexo IV da Diretiva Habitats da União Europeia como Espécie Protegida Europeia sendo proibido caçá-los ou perturbá-los propositadamente (Murphy et al., 2010). Além disso, existem várias Diretivas Europeias que pedem que cada país da União Europeia monitorize e reporte sobre a captura e morte acidental de Golfinhos-comuns e outros cetáceos e que sejam tomadas medidas para que o número de animais mortos não tenha impacto na sobrevivência das espécies (Diretiva 2008/56/CE, 2010/477/EU, Decisão (EU) 2017/848 da Comissão).

Embora algumas espécies de cetáceos odontocetes estejam em risco de extinção, o Golfinho-comum não foi contemplado na última versão do Livro Vermelho de Vertebrados de Portugal (Cabral et al., 2005). No entanto, de acordo com o Livro Vermelho dos Vertebrados de Espanha, o Golfinho-comum está classificado como “vulnerável” e como “Pouco Preocupante” pela IUCN (União Internacional para a Conservação da Natureza) (Hammond et al., 2008).

1.1.2 Ameaças às populações de Golfinho-comum

As concentrações de POPs presentes no oceano são uma das ameaças mais importantes para as populações de Golfinho-comum porque, a longo-prazo, podem causar um aumento da mortalidade, por exemplo, através uma menor resistência a doenças infecciosas (Law et al., 2013).

Outras ameaças às populações de Golfinho-comum são, principalmente, antropogénicas como: morte acidental em equipamentos de pesca, redução da disponibilidade de presas causada pela sobrepesca e pela degradação do habitat, interações humanas para turismo, poluição sonora provocada pelas embarcações, contaminação por produtos químicos, mudanças ambientais que alteram a dinâmica dos ecossistemas (Durante et al., 2016; Fernandez, 2012; García-Alvarez et al., 2014; Yordy, 2009; Yordy, Mollenhauer, et al., 2010; Yordy, Wells, et al., 2010a), e exposição a hidrocarbonetos que provoca doenças pulmonares entre outras (Balmer et al., 2015; Mearns et al., 2015).

Houve ainda outra ameaça muito importante, que perdurou até ao início dos anos 80 do século XX em Portugal, representada pela captura intencional de cetáceos (Yordy, 2009). Porém, atualmente a captura propositada de cetáceos está proibida na em Portugal através do Decreto-lei 263/81, de 3 de setembro.

1.1.3 Alimentação e habitat

O Golfinho-comum pode ser encontrado em toda a costa continental Portuguesa (Figura 2), tanto em zonas dentro da plataforma continental como em zonas consideradas mais oceânicas e para lá dos 200m de profundidade (MARPRO, 2016).

A alimentação dos Golfinhos-comuns varia consoante a zona geográfica em que se encontram, tendo sido descritas presas do grupo dos cefalópodes e pequenos peixes (Durante et al., 2016; Gallo-Reynoso, Malek, García-Hernández, Vázquez-Moreno, & Segura-García, 2015; Law et al., 2013). No entanto, em Portugal continental a dieta do Golfinho-comum está presentemente bastante bem estudada e inclui principalmente cavala, carapau, pescada, sardinha e também alguns cefalópodes (Margarido, 2015; Pinheiro, 2017).

Muitas outras espécies de presas fazem parte da dieta do Golfinho-comum. No entanto, salienta-se que algumas delas, são espécies de importância comercial, pescadas para consumo humano (Fernandez, 2012). Por essa razão, os estudos de contaminantes são também importantes para informar sobre os níveis de poluentes que podem vir a ter impactos na saúde humana, principalmente nas regiões mais costeiras onde as pessoas têm maior tendência a incluir o consumo de peixe na sua dieta.

1.2 POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes)

Os poluentes orgânicos persistentes são compostos orgânicos lipofílicos muito estáveis e persistentes no ambiente e em seres vivos que resistem à degradação química, fotolítica e biológica. Têm capacidade de se deslocarem longas distâncias pelo vento ou pela água (Oliveira, 2011) e de se bioacumularem em seres vivos (Pariatamby & Kee, 2016). São altamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações, porém as suas desvantagens só foram conhecidas depois de todos os ecossistemas já estarem contaminados (Pariatamby & Kee, 2016).

Apesar de já não serem usados em muitos países, ainda são uma ameaça para o meio ambiente (Sakan, Ostojić, & Đorđević, 2017). Estes compostos estão entre os principais poluentes dos ecossistemas marinhos citados na lista OSPAR de Produtos Químicos para Ação Prioritária (Méndez-Fernandez et al., 2014).

Como os POPs são compostos lipofílicos, acumulam-se na gordura rica em lípidos em mamíferos marinhos. A via de entrada é, principalmente, através das presas incluídas

na dieta (Durante et al., 2016; Pierce et al., 2008). Os POPs também são hidrofóbicos e, por isso, ligam-se facilmente a partículas de sedimentos que se encontram na água onde ficam muito tempo porque têm tempos de meia-vida muito longos (Sakan et al., 2017).

Estes poluentes começaram a ser produzidos em 1940 para fins industriais e agrícolas ou como subprodutos de processos industriais. Nos últimos anos, a contaminação por POPs tornou-se ubíqua devido do seu uso descontrolado na agricultura (eg, Méndez-Fernandez et al., 2014). Por exemplo, a aplicação exagerada na agricultura de pesticidas, como os inseticidas, herbicidas e fungicidas, tem provocado o desaparecimento de algumas espécies de insetos. Os pesticidas mais usados variaram conforme as regiões do planeta mas incluíam os organoclorados como o diclorodifeniltricloroetano (DDT), toxafeno, dodecloro, clordano, aldrina, endrina, dieldrina, heptacloro e hexaclorobenzeno) (Yordy, 2009), organofosforados, carbamatos e piretróides (Flores, Ribeiro, Neves, & Queiroz, 2004).

A partir de 1960 o uso de POPs foi legalmente restringido ou proibido em vários países, mas em Portugal apenas foi proibido em 1988 (Flores et al., 2004). Apesar disso, ainda são encontrados no solo e contaminam os indivíduos de toda a cadeia alimentar (Barbosa, 2015; Flores et al., 2004; Oliveira, 2011; Pariatamby & Kee, 2016).

Após essas proibições, seguiram-se várias conferências para diminuir os efeitos dos POPs. Em 1992, a Comissão de Paris, composta por 13 países, concordou em eliminar as descargas de organoclorados (Flores et al., 2004; Oliveira, 2011). No ano seguinte, em 1993, a Conferência do Mar do Norte, assinou o acordo da Comissão de Paris e estabeleceu a meta de redução de 50% de alguns organoclorados (Oliveira, 2011) e, em 1995, acordou eliminar a descarga de poluentes perigosos no mar (Flores et al., 2004).

Globalmente, a eliminação dos POP foi acordada por um tratado das Nações Unidas, a Convenção de Estocolmo, ratificado pela UE em 2004. Portugal aprovou através do Decreto nº 15/2004 de 3 de Junho, a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), adotada em Estocolmo em 22 de Maio de 2001. A Convenção de Estocolmo foi o primeiro acordo global que tem por objetivo banir uma classe inteira de produtos químicos por causa dos seus efeitos diretos na saúde humana, tendo sido selecionados, sendo oito dos quais pesticidas, considerados como prioritários (ASAE, n.d.).

Em 2001 foi publicada a primeira lista de POPs, chamada de “dúzia suja” ou “*dirty dozen*” pela Convenção de Estocolmo juntamente com a ONU (Organização das Nações Unidas), da qual fazem parte 13 países, incluindo Portugal (Barbosa, 2015). A mesma convenção tem o objetivo de controlar e eliminar a introdução de POPs no ambiente de forma a proteger os seres vivos e o meio ambiente (Pariatamby & Kee, 2016). A “dúzia

suja” inclui pesticidas (aldrina, dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, DDT, toxafeno e dodecloro) produtos químicos (hexaclorobenzeno (HCB) e policlorinados bifenis (PCBs)) e subprodutos não intencionais (dibenzodioxinas policloradas ou dioxinas e dibenzofuranos policlorados ou furanos) (Barbosa, 2015; Hageman, Bogdal, & Scheringer, 2015) (ver aplicações das substâncias na Figura 3).

Substancia	Aplicação
Aldrina	Insecticida organoclorado,
Dieldrina	Insecticida organoclorado, subproduto do insecticida aldrina
Endrina	Insecticida organoclorado muito persistente, rodenticida
Clordano	Insecticida de largo espectro, usado também em gado e jardins domésticos
DDT	Insecticida organoclorado de largo espectro, usado actualmente no controlo de mosquitos vectores da malária e da febre amarela
Heptacloro	Insecticida
Hexaclorobenzeno (HCB)	Fungicida Produto intermédio produção de borracha sintética Subproduto da indústria química
Mirex	Insecticida muito estável e de grande persistência Retardante de chamas em plástico, borrachas e componentes eléctricos e electrónicos
Toxafeno	Insecticida acaricida, desparasitante de gado e aves
Policlorobifenilos (PCB)	Usados em transformadores e condensadores, sistemas hidráulicos, óleos industriais, tintas, etc..
Dioxinas	Subprodutos de processos de combustão e de produção de papel, etc.
Furanos	Subprodutos relacionados com dioxinas

Figura 3: Aplicação das várias substâncias (ASAE, n.d.)

Mais tarde, em 2009, foram adicionados mais 9 poluentes à lista de POPs (Barbosa, 2015; Hageman et al., 2015). Estes foram:

- Alfa-hexaclorociclohexano (α -HCH);
- Delta-hexaclorociclohexano (δ -HCH);
- Gama-hexaclorociclohexano (γ -HCH) ou lindano;
- Pentaclorobenzeno (PeCB);

- Clordecona;
- Hexabromobifenil (HBB);
- Éter hexabromodifenílico (hexa-BDE), éter heptabromodifenílico (hepta-BDE)
- Éter tetrabromodifenílico (tetra-BDE) e éter pentabromodifenílico (penta-BDE)
- Ácido perfluorooctano sulfónico.

Em 2011, foi acrescentado mais um POP, o endossulfão (Barbosa, 2015; Hageman et al., 2015). Em 2013 foi acrescentado o último POP a esta lista, o hexabromociclododecano (HBCD), fazendo um total de 23 POPs atuais (Hageman et al., 2015), no entanto, podiam ser acrescentados à lista cerca de 800 compostos que têm propriedades semelhantes aos POPs (Pariatamby & Kee, 2016).

Nos seres vivos, os POPs são cancerígenos e atuam negativamente em vários sistemas como o reprodutivo, imunológico e endócrino (Barbosa, 2015; Oliveira, 2011).

Os POPs mais preocupantes devido à sua vasta contaminação ambiental são os PCBs e os pesticidas organoclorados (OCPs). Em geral, estes poluentes entram nos ecossistemas aquáticos pela descarga de esgotos domésticos e industriais e pelo despejo de resíduos nos rios. Os OCPs, têm mais de 15 anos de meia-vida no solo, por isso, apesar do seu uso ser proibido, ainda continuam a entrar nos ecossistemas aquáticos pela erosão de solos contaminados (Sakan et al., 2017).

1.2.1 Estrutura e uso dos POPs da “Dúzia Suja”

1.2.1.1 Aldrina

A aldrina (Figura 4) foi usada como pesticida para controlo de insetos no solo.

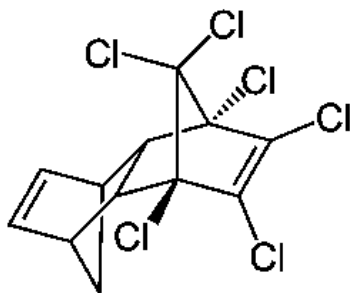


Figura 4: Fórmula estrutural aldrina (<https://en.wikipedia.org/wiki/Aldrin>)

1.2.1.2 Dieldrina

A dieldrina (Figura 5) é um inseticida usado para controlo de insetos na fruta, solo e sementes.

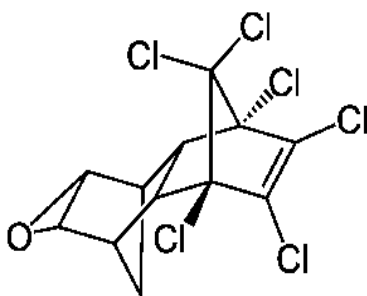


Figura 5: Fórmula estrutural dieldrina (<https://es.wikipedia.org/wiki/Dieldrina>)

1.2.1.3 Endrina

A endrina (Figura 6) foi usada como rodenticida e inseticida nas culturas de algodão, arroz e milho (Gui et al., 2016).

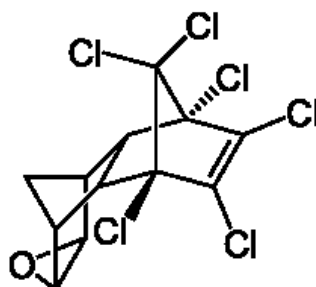


Figura 6: Fórmula estrutural endrina (<https://gl.wikipedia.org/wiki/Endrina>)

1.2.1.4 Clordano

O clordano (Figura 7) é um inseticida que ainda é usado na agricultura em muitos países, principalmente em culturas de arroz, frutas oleaginosas e árvores de fruta (Barbosa, 2015; Oliveira, 2011).

Este poluente não sofre lixiviação no solo e, por isso, não contamina águas subterrâneas, mas chega a outros corpos de água pelo escoamento superficial do solo

(Oliveira, 2011). Na atmosfera pode ser transportado a grandes distâncias e bioacumula nos seres vivos (Oliveira, 2011).

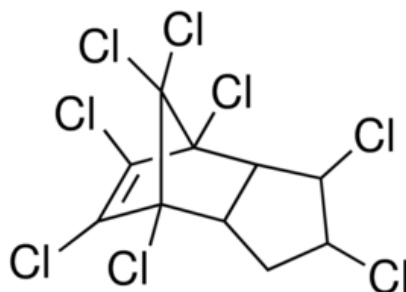


Figura 7: Fórmula estrutural clordano
(<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/45378?lang=pt®ion=PT>)

Divide-se em duas formas, cis e trans (Figura 8) que diferem um do outro na posição de um cloro (Oliveira, 2011), sendo que a forma cis tem maior atividade inseticida (Barbosa, 2015).

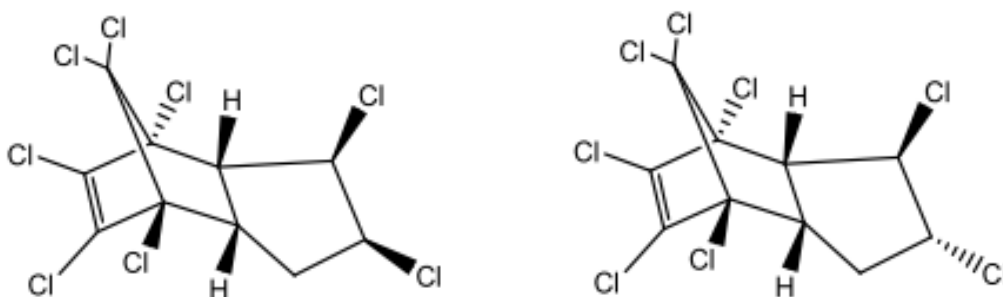


Figura 8: Fórmula estrutural clordano cis e trans (Oliveira, 2011)

1.2.1.5 Heptacloro

O heptacloro (Figura 9) é uma impureza presente no clordano e também tem atividade inseticida (Barbosa, 2015).

Foi usado até 1974 para o controlo de pragas na agricultura, principalmente na cultura de milho (Oliveira, 2011). Pode contaminar os cursos de água por escoamento superficial de solos contaminados ou por descarga de resíduos líquidos de indústrias (Oliveira, 2011). No destino, adsorve-se a sedimentos suspensos ou depositados no curso de água (Oliveira, 2011).

É um composto com baixa solubilidade, elevada estabilidade e persistência (Oliveira, 2011).

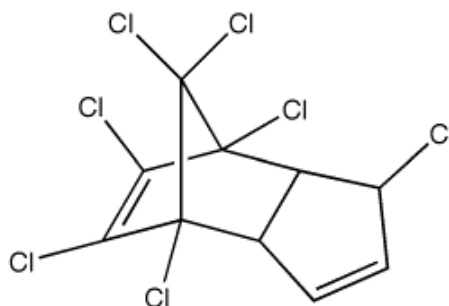


Figura 9: Fórmula estrutural heptacloro (<http://www.pesticideinfo.org/ChemGifs/PC35098.gif>)

A oxidação lenta do heptacloro dá origem ao heptacloro-epóxido nas formas cis ou trans (Figura 9) que são formas ainda mais persistentes (Oliveira, 2011).

O heptacloro-epóxido é pouco inflamável. Obtêm-se por reações produzidas por bactérias e animais que saturam o heptacloro, provocando a quebra da dupla ligação e a incorporação de um oxigênio (Oliveira, 2011).

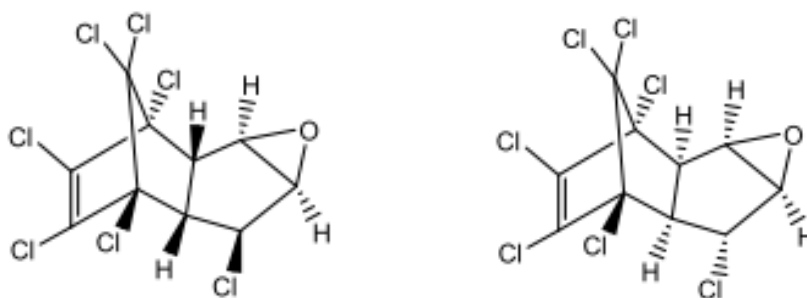


Figura 10: Fórmula estrutural heptacloro epóxido cis e trans (Oliveira, 2011)

1.2.1.6 Diclorodifeniltricloroetano (DDT)

O DDT (Figura 11) foi sintetizado em 1874 por Zeidler, mas só em 1940 é que começou a ser muito usado, quando Paul Mueller descobriu que este é um potente inseticida, pouco solúvel em água e muito persistente (Barbosa, 2015; Flores et al., 2004). Graças a estas aparentes vantagens, o seu uso expandiu-se, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial (Barbosa, 2015; Flores et al., 2004; Oliveira, 2011), tanto na agricultura como na prevenção de várias doenças e epidemias provocadas por insetos, como o mosquito da malária (Oliveira, 2011).

É um poluente lipofílico que se concentra em níveis elevados na gordura de mamíferos marinhos (Gallo-Reynoso et al., 2015). Quando está presente no organismo, afeta o sistema reprodutivo (Barbosa, 2015) e o sistema imunológico, o que prejudica a saúde de uma população a longo prazo (Gallo-Reynoso et al., 2015).

Pode degradar-se em diclorodifenildicloroetano (DDD) e diclorodifenildicloroetileno (DDE) que são ainda mais persistentes que o composto original (Barbosa, 2015).

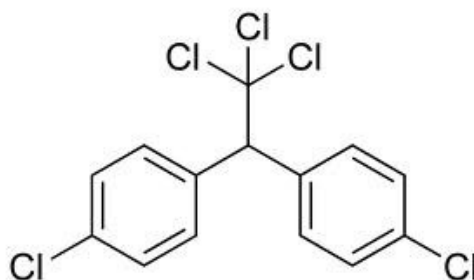


Figura 11: Fórmula estrutural DDT (<http://higieneatual.blogspot.com/2011/11/ddt-o-heroi-proscrito.html>)

1.2.1.7 Toxafeno

O toxafeno (Figura 12) foi usado como inseticida acaricida, principalmente contra larvas nas culturas de algodão.

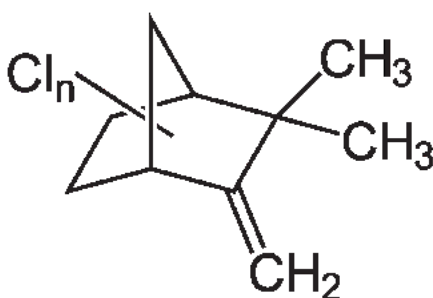


Figura 12: Fórmula estrutural toxafeno (<https://pt.wikipedia.org/wiki/Toxafeno>)

1.2.1.8 Dodecloro (Mirex)

O dodecloro (Figura 13) é um dos inseticidas organoclorados mais estáveis e persistentes no solo com um tempo de meia-vida de 10 anos. É usado no controlo de insetos (Gui et al., 2016) e como retardador de chama para plásticos, borrachas e material elétrico (Barbosa, 2015).

Este inseticida concentra-se nos organismos aquáticos e adsorve-se à matéria orgânica no sedimento, apresentando pouca mobilidade (Barbosa, 2015).

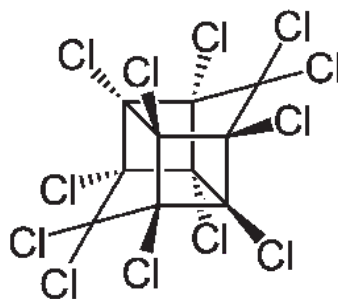


Figura 13: Fórmula estrutural dodecloro (<https://es.wikipedia.org/wiki/Mirex>)

1.2.1.9 Hexaclorobenzeno (HCB)

O hexaclorobenzeno (Figura 14) é o pesticida organoclorado menos bioacumulativo e menos lipofílico (Oliveira, 2011). Foi usado até 1965 na agricultura para impedir o crescimento de fungos (Oliveira, 2011) no tratamento de cereais e na indústria no fabrico de corantes, munições e borrachas sintéticas (Barbosa, 2015). Tem uma boa capacidade de transporte a longas distâncias (Barbosa, 2015).

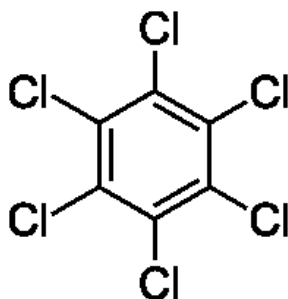


Figura 14: Fórmula estrutural hexaclorobenzeno (<http://www.wikiwand.com/pt/Hexaclorobenzeno>)

1.2.1.10 Policlorinados bifenis (PCBs)

Os policlorinados bifenis (Figura 15) são muito resistentes à degradação química e, por isso, foram produzidas várias misturas comerciais que foram usadas em várias aplicações industriais (Méndez-Fernandez et al., 2017) como inseticidas, aditivos de tintas, plásticos e borrachas (Barbosa, 2015) e em equipamentos elétricos (Simmonds, 2011).

Estes compostos só foram utilizados entre 1930 e 1970 (Barbosa, 2015), mas ainda são encontrados em equipamentos antigos, como transformadores, ou em aterros sanitários (Pariatamby & Kee, 2016) o que provoca uma contínua contaminação por PCBs nos ambientes atmosféricos, terrestres e aquáticos (Barbosa, 2015; Méndez-Fernandez et al., 2017; Stuart-Smith & Jepson, 2017). Eles estão contidos em sedimentos e são mobilizados a partir de atividades humanas, como dragagem, arrasto de fundo e construção, e eventos naturais, como picos de maré e eventos climáticos extremos (Stuart-Smith & Jepson, 2017). Espera-se que, apenas a partir de 2050, as suas concentrações sofram um declínio lento (Simmonds, 2011).

Por causa da variação do número e da posição dos átomos de cloro no núcleo dos dois anéis de benzeno, os congêneres individuais de PCB têm caminhos metabólicos diferentes o que resulta na formação de vários metabolitos e de vários padrões de acumulação (Méndez-Fernandez et al., 2017).

São causadores de imunossupressão, tornando os indivíduos expostos a eles suscetíveis a infeções bacterianas ou virais (Kannan, Blankenship, Jones, & Giesy, 2000).

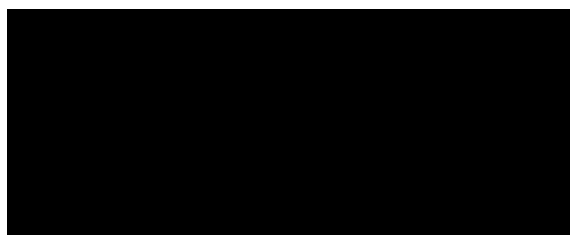


Figura 15: Fórmula estrutural PCB (<https://pt.wikipedia.org/wiki/Bifenilpoliclorado>)

1.2.1.11 Dibenzodioxinas Policloradas ou Dioxinas (PCDDs)

Os incineradores de resíduos, os incêndios florestais e as atividades vulcânicas são as principais fontes de dioxinas (Figura 16) no planeta (Flores et al., 2004).

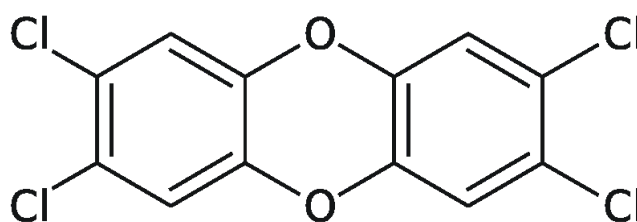


Figura 16: Fórmula estrutural dioxina (https://it.wikipedia.org/wiki/File:TCDD_struttura.svg)

1.2.1.12 Dibenzofuranos Policlorados ou Furanos (PCDFs)

Tais como nas dioxinas, as principais fontes de furanos (Figura 17) são os incineradores de resíduos, as atividades vulcânicas e os incêndios florestais (Flores et al., 2004).

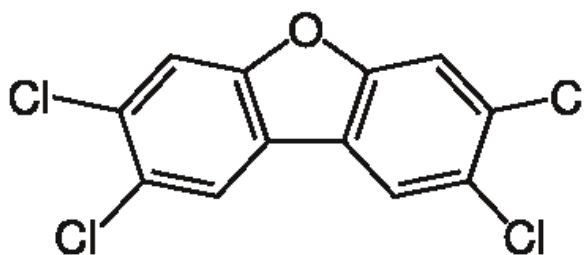


Figura 17: Fórmula estrutural furano (<https://it.wikipedia.org/wiki/TCDF>)

1.2.2 Produção e uso

Todos os POPs são produzidos artificialmente (Pariatamby & Kee, 2016). Alguns são produzidos de modo intencional para a agricultura ou para a indústria, como os pesticidas e os PCBs, e outros como subprodutos de processos industriais ou são resultantes da combustão de produtos químicos orgânicos, como as dioxinas e os furanos (Pariatamby & Kee, 2016).

Só quando todos os ecossistemas de todo o planeta Terra já estavam contaminados por POPs é que se descobriu as desvantagens destes poluentes (Oliveira, 2011), como aconteceu com o DDT que foi excessivamente usado porque alegadamente “não tinha desvantagens”.

1.2.3 Bioacumulação

A bioacumulação de POPs nos mamíferos marinhos provoca consequências muito graves como a falha reprodutiva (Méndez-Fernandez et al., 2014; Murphy et al., 2015; Pierce et al., 2008), desde esterilidade, quistos luteínicos que podem impedir a ovulação, desenvolvimento de vários tipos de tumores, etc. (Murphy et al., 2015). Pode, ainda, provocar imunossupressão e aumento da suscetibilidade a infeções, que além de

consequências na saúde e sobrevivência do animal adulto, pode impedir a sobrevivência dos fetos (Méndez-Fernandez et al., 2014; Murphy et al., 2015; Pierce et al., 2008).

No entanto, nem todos os POPs têm o mesmo potencial de bioacumulação (Yordy, 2009). Os PCBs, DDTs e dodecloro aumentam de acordo com a idade o que mostra que estes poluentes têm capacidade de bioacumulação em cetáceos (Yordy, 2009; Yordy, Wells, et al., 2010a). Contrariamente, os níveis de dieldrina e HCB, foram já detetados em concentrações semelhantes entre juvenis e adultos, ou seja, ou a via de entrada destes compostos não é a alimentação, ou os organismos desenvolveram processos de eliminação pelo metabolismo e excreção (Yordy, 2009; Yordy, Wells, et al., 2010a).

1.2.4 Libertação e destino no ambiente

Os POPs chegam aos ecossistemas de forma direta, através de pesticidas (fungicidas, inseticidas ou herbicidas) e de frutos e folhas contaminadas que caem no solo (Oliveira, 2011) ou de forma indireta, pela chuva, deposição de cinzas, escoamento agrícola e urbano, efluentes industriais, sistemas de drenagens e lixiviação de aterros (Pariatamby & Kee, 2016).

Só ao ecossistema marinho chegam cerca de 25% dos POPs existentes (Flores et al., 2004; Oliveira, 2011). Os pesticidas organoclorados usados na agricultura formam lixiviados que podem ser transportados a longas distâncias pela chuva e pelo vento atingindo os rios e lagos ou infiltrarem-se no solo atingindo as águas subterrâneas (Flores et al., 2004).

Um estudo realizado em Espanha avaliou a presença de DDE e HCB no tecido adiposo de humanos e os resultados mostraram concentrações médias elevadas de DDE ($1870 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) e HCB ($240 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) (Flores et al., 2004). Na população humana, os POPs atuam a nível do sistema nervoso central e do sistema imunológico e causam lesões hepáticas, renais, cerebrais, musculares, medulares, do DNA e aumentam a atividade estrogénica induzindo a puberdade precoce (Flores et al., 2004).

É possível encontrar-se golfinhos e outros mamíferos marinhos contaminados com DDT e outros POPs em todo o Mundo, incluindo em regiões da Antártida (Flores et al., 2004).

Além da via digestiva, os PCBs podem entrar no organismo através das vias cutânea e respiratória (Oliveira, 2011). A absorção por via respiratória ocorre através de partículas de poluentes que estejam no ar mas é a menos comum (Oliveira, 2011).

1.2.5 Disruptores endócrinos

A disrupção endócrina é um dos resultados da exposição dos seres vivos a vários POPs, como o DDT e os seus metabolitos (Balmer et al., 2015; Gallo-Reynoso et al., 2015; Yordy, 2009; Yordy, Mollenhauer, et al., 2010). Os seus malefícios ocorrem, principalmente, durante as fases embrionária, fetal e pós-natal precoce, interferindo com hormonas, fatores de crescimento e neurotransmissores (Balmer et al., 2015; Gallo-Reynoso et al., 2015).

Estes compostos funcionam como disruptores endócrinos porque têm capacidade de imitar ou antagonizar o efeito de hormonas endógenas, interromper a síntese e o metabolismo de hormonas endógenas e interromper a síntese de recetores hormonais (Murphy et al., 2010). Assim, alguns POPs são considerados xenoestrógenos, ou seja, imitam os efeitos dos estrogénios, enquanto que outros são considerados anti estrogénios, ou seja, antagonizam o efeito dos estrogénios (Yordy, 2009; Yordy, Mollenhauer, et al., 2010).

Na década de 1960, a população de Golfinhos-comuns no Mediterrâneo diminuiu drasticamente por causa da disrupção endócrina provocada pela bioacumulação de DDT e PCBs (Gallo-Reynoso et al., 2015).

Os estrogénios endógenos são hormonas que medeiam muitos processos fisiológicos, estando envolvidos na influência do crescimento e diferenciação dos tecidos alvo, na reprodução, no desempenho cardiovascular, na manutenção óssea, na homeostase e no comportamento (Yordy, 2009).

O risco dos poluentes provocarem disrupção endócrina, pode ser aumentado como resultado de interações de misturas aditivas ou sinérgicas. Por exemplo, o PCB 138 e o PCB 180 não têm efeitos anti estrogénicos significativos; porém quando combinados, foi já possível verificar que a mistura PCB 138 e PCB 180 induziu uma resposta anti estrogénica significativa (Yordy, 2009; Yordy, Mollenhauer, et al., 2010). Por sua vez, foi também verificado que a mistura de 4,4'-DDE e trans-nonacloro resultou numa resposta estrogénica maior do que para cada composto por si só (Yordy, Mollenhauer, et al., 2010).

Os POPs podem exercer efeitos endócrinos mesmo quando presentes em concentrações normalmente consideradas ambientalmente irrelevantes, apresentando um risco para a saúde de seres humanos e animais (Yordy, 2009).

1.3 POPs em cetáceos

A concentração de POPs que é encontrada em mamíferos marinhos depende principalmente da sua entrada pela alimentação (que depende do nível de contaminação ambiental e a posição trófica e espécie das presas consumidas), excreção, transformação em formas não tóxicas, transferência da progenitora para fetos e crias durante a gravidez e lactação (Pierce et al., 2008), tamanho corporal, condição nutricional, patologias, metabolismo, idade e sexo (Méndez-Fernandez et al., 2014; Murphy et al., 2010).

Como os cetáceos são expostos aos POPs principalmente através da sua alimentação, as diferentes localizações e as diferentes espécies de presas influenciam as concentrações de poluentes nas diferentes espécies de cetáceos e nas diferentes populações da mesma espécie (Méndez-Fernandez et al., 2017). O estudo de Méndez-Fernandez et al. (2014) revelou resultados preocupantes, uma vez que, mais de 50% dos cetáceos estudados tinham concentrações de POPs na gordura superiores ao seu limiar tóxico.

1.3.1 Localização da bioacumulação dos POPs nos cetáceos

Os POPs são absorvidos pela membrana celular do trato gastrointestinal onde atingem a corrente sanguínea. Devido às suas características lipofílicas, é na gordura se encontra a maior parte da concentração de POPs em cetáceos, que pode conter até 90% da concentração total no indivíduo (Ellisor et al., 2013; Hoguet et al., 2013; Hoydal et al., 2015; Yordy, 2009; Yordy, Pabst, et al., 2010; Yordy, Wells, et al., 2010b). Assim, o tecido adiposo (normalmente subcutâneo, “blubber” em inglês) tem sido usado para monitorizar os níveis poluentes acumulados nos cetáceos (Ellisor et al., 2013).

O tecido adiposo é composto por lípidos que são depositados quando a ingestão de alimentos excede as necessidades energéticas e são mobilizados quando é necessária energia para a termorregulação, reprodução, lactação, resposta a patologias ou períodos de escassez de alimento (Yordy, Pabst, et al., 2010; Yordy, Wells, et al., 2010b). De facto, em estudos com roazes, foi já verificado que, em períodos de perdas de peso e emaciação, a concentração de poluentes no sangue aumenta (Yordy, 2009; Yordy, Wells, et al., 2010b). A comprovar isso mesmo, o estudo de Yordy, Pabst, et al., (2010) mostrou que a concentração de Σ PCB na gordura em animais magros (92,5-93,6%) foi menor que em animais robustos (96,8-97,6%), o que deverá ter resultado da mobilização dos poluentes

acumulados na gordura (durante o período de emagrecimento) para a corrente sanguínea e consequentemente para outros tecidos.

Para além da gordura, os cetáceos depositam uma grande concentração de POPs no melão (Gui, Yu, He, Tu, & Wu, 2014; Simmonds, 2011; Yordy, 2009; Yordy, Pabst, et al., 2010). Esta é uma estrutura rica em lípidos presente na cabeça dos cetáceos que tem a função de emitir sinais de ecolocalização (Yordy, 2009; Yordy, Pabst, et al., 2010). Como neste caso os ácidos gordos são de cadeia curta, o teor lipídico do melão não serve como reserva energética e, por isso, o seu teor lipídico não varia ao longo do tempo (Yordy, Pabst, et al., 2010). Assim, a concentração de POPs que se deposita no melão não fica disponível para outros tecidos, o que poderia constituir uma vantagem para a saúde dos cetáceos (Simmonds, 2011; Yordy, 2009). No entanto, desconhece-se bastante o impacto que os poluentes no tecido do melão possam ter na saúde de cetáceos, sendo que foram já relatados problemas de audição, orientação e comunicação o que pode resultar em mortes por arrojamento (Gui, Yu, He, Tu, & Wu, 2014).

No cérebro, a bioacumulação de POPs é baixa o que pode dever-se à presença da barreira hematoencefálica e à sua tipologia de composição lipídica, composta apenas por fosfolípidos que são menos polares que os triglicerídeos (Yordy, 2009; Yordy, Pabst, et al., 2010).

1.3.2 Transferência materna dos POPs para a descendência

As fêmeas podem transferir alguma quantidade dos POPs no seu organismo para os descendentes durante a gestação pela placenta, e durante a lactação pelo leite rico em lípidos (Bachman, Keller, West, & Jensen, 2014; Barbosa, 2015; Gallo-Reynoso et al., 2015; Gui, Yu, He, Tu, & Wu, 2014; Méndez-Fernandez et al., 2017; Yordy, Wells, et al., 2010a, b) através da mobilização dos seus lípidos acoplados aos esses poluentes (Murphy et al., 2010). Assim, os fetos estão muito expostos a concentrações de POPs elevadas enquanto que as fêmeas sexualmente maduras podem apresentar decréscimos na concentração ao longo do tempo.

Porém, esta transferência é um processo seletivo (Yordy, Wells, et al., 2010a). São transferidos para a descendência os POPs menos lipofílicos (Hoydal et al., 2015; Leonel et al., 2010; Yordy, Wells, et al., 2010a) e com um peso molecular menor (Hoydal et al., 2015). Por exemplo, entre os PCBs, os congêneres mais clorados (com mais de 5 cloros) não são transferidos tão facilmente pela gestação e pela lactação (Balmer et al., 2011). Assim

sendo, a dieldrina ($K_{OW} \sim 4$), devido ao seu coeficiente de solubilidade, é transferida mais facilmente para os descendentes que os DDTs e PCBs ($K_{OW} \sim 6$ e $K_{OW} \sim 5-8$, respetivamente).

A transferência de POPs das fêmeas para os descendentes depende, também, do número de vezes que se reproduziram. Assim sendo, a transferência é muito mais elevada em fêmeas primíparas (Balmer et al., 2011; Yordy, 2009). Estas fêmeas podem chegar a transferir mais de 80% da sua concentração de POPs através da lactação (Yordy, 2009; Yordy, Wells, et al., 2010a). As fêmeas mais experientes têm uma taxa de sucesso reprodutivo maior em parte porque transferiram alguma concentração de POPs para os fetos de partos anteriores (Simmonds, 2011). Num estudo realizado na Florida, a média anual de sobrevivência dos fetos em fêmeas primíparas é de 50% e sobe para 80% em fêmeas mais experientes (Balmer et al., 2011).

Por outro lado, o intervalo entre gestações aumenta com a idade e, por isso, as fêmeas mais velhas têm menos oportunidades para transferirem os seus poluentes. Assim, as concentrações de POPs em fêmeas são mais semelhantes entre juvenis e fêmeas mais velhas (Yordy, Wells, et al., 2010a).

A concentração de POPs é mais elevada no leite, representando entre 60% e 100% da concentração corporal total da progenitora, em comparação com a gestação que apenas representa 4 a 10% da concentração corporal total da mesma (Hoydal et al., 2015; Yordy, 2009). Por essa razão, as fêmeas que têm sucesso reprodutivo transferem mais eficazmente os POPs para a descendência do que aquelas que abortam em algum momento da sua gravidez.

Em estudos anteriores foi verificado que as concentrações de POPs mais elevadas encontram-se nos machos jovens e nos machos adultos, seguidos das fêmeas jovens, fêmeas adultas não gestantes e fêmeas adultas gestantes (Barbosa, 2015; Hoydal et al., 2015; Wilson et al., 2012). Assim, nos machos e nas fêmeas jovens, as concentrações de poluentes deverão ser maiores porque a absorção dos poluentes é maior que a sua excreção. Nos cetáceos que ainda são alimentados exclusivamente pelo leite da progenitora, a concentração de POPs depende exclusivamente da alimentação da progenitora (Pierce et al., 2008).

1.3.3 POPs com maiores concentrações em cetáceos

Em vários estudos, os PCBs tiveram as maiores concentrações de POPs em várias espécies de cetáceos (Damseaux et al., 2017; García-Alvarez et al., 2014; Hoguet et al.,

2013; Kucklick et al., 2011; Leonel et al., 2010; Méndez-Fernandez et al., 2016; Wilson et al., 2012; Yordy, 2009; Yordy, Wells, et al., 2010a), chegando a percentagens de mais de 90% da concentração de POPs total (Weijs et al., 2016). Os congêneres mais importantes foram o PCB 153, 138 e 180 (Hoydal et al., 2015; Weijs et al., 2016; Weijs, van Elk, Das, Blust, & Covaci, 2010). Estes congêneres de PCB são eliminados mais lentamente porque são os mais clorados (García-Alvarez et al., 2014; Marsili et al., 2014). A seguir aos PCBs, a maior concentração de POPs corresponde ao DDT, especificamente p,p'-DDE (Hoydal et al., 2015; Méndez-Fernandez et al., 2016; Weijs et al., 2010; Wilson et al., 2012).

Noutros estudos, os DDTs apresentavam as maiores concentrações de POPs seguidas dos PCBs (García-Alvarez et al., 2014; Gui et al., 2016; Gui, Yu, He, Tu, Chen, et al., 2014; Gui, Yu, He, Tu, & Wu, 2014; Marsili et al., 2014).

A razão p,p'-DDE/ Σ DDT indica que a concentração de DDT no ambiente já é de origem antiga porque o DDT já foi decomposto em DDE (Damseaux et al., 2017; Durante et al., 2016; Gui et al., 2016; Leonel et al., 2010; Marsili et al., 2014). Em estudos feitos ao longo do planeta, verificou-se que há um declínio mundial no uso deste pesticida porque a razão p,p'-DDE/ Σ DDT tem sido maior que 0,6 (Bachman et al., 2014; Damseaux et al., 2017; Durante et al., 2016; Marsili et al., 2014).

No Ártico também foram encontradas concentrações de PCBs elevadas (Gui et al., 2016). Embora constituam áreas relativamente isoladas, está previsto que no futuro a Antártida e o Ártico terão as maiores concentrações de organoclorados como resultado do transporte atmosférico global ou “destilação global” (Durante et al., 2016; Hoguet et al., 2013; Noël, Barrett-Lennard, Guinet, Dangerfield, & Ross, 2009). Este é o processo pelo qual os POPs evaporam das regiões mais quentes e são transportados pela atmosfera até aos polos onde sofrem condensação e são depositados (Noël et al., 2009). No entanto, o transporte oceânico também tem contribuído para esta situação (Hoguet et al., 2013). Também foram encontrados na Antártida dioxinas e furanos (Noël et al., 2009).

Apesar de tudo, vários estudos relatam que a concentração de POPs no meio ambiente está a diminuir, provavelmente, como resultado das proibições graduais da sua utilização impostas por legislação (Leonel et al., 2010; Weijs et al., 2010).

1.3.4 POPs em Golfinho-comum

No estudo de Pierce et al., (2008) as concentrações de PCB em Golfinhos-comuns fêmeas na costa atlântica da Europa foram em 40% dos casos maiores que o limiar de

efeitos da reprodução e a sua taxa de gravidez média foi de 25%, o que são dados preocupantes.

No estudo de Murphy et al. (2010), as fêmeas de Golfinho-comum com maiores concentrações de PCB estavam associadas aos maiores números de cicatrizes nos ovários. Isto pode indicar que, apesar das concentrações de poluentes elevadas, as fêmeas continuam a ovular embora não se consigam reproduzir, ou que não se reproduzem por motivos externos e, por isso, acumulam maiores concentrações de poluentes. Assim, levanta-se a questão de que poderiam ser as elevadas concentrações de PCB no referido estudo (Murphy et al. 2010) a causa da baixa reprodução ou se seria a baixa taxa de reprodução a causa de elevadas concentrações de PCB.

Law et al. (2013) estudou as concentrações de diversos POPs em Golfinhos-comuns e o mais preocupante foi a concentração de Σ PCB que passou o limiar de efeitos de 17mg · kg de lípido em 72% dos Golfinhos-comuns, sendo os mais preocupantes os congêneres PCB 138, 153 e 151.

1.4 Objetivos do trabalho

- Avaliar a acumulação de vários POPs em Golfinhos-comuns arrojados na costa continental Portuguesa;
- Comparar os valores de POPs obtidos nos Golfinhos-comuns (*Delphinus delphis*) em Portugal com valores obtidos noutras regiões;
- Detectar diferenças na acumulação dos POPs entre género e maturidade sexual dos indivíduos analisados;
- Inferir sobre a situação da população de Golfinhos-comuns em Portugal continental em relação ao seu estatuto toxicológico.

2. Metodologia

2.1 Área de estudo

A costa portuguesa estende-se ao longo de 830 quilómetros, entre as latitudes 37 e 42° N (Pereira, 2004). Em Portugal Continental, as correntes marítimas existentes no Outono/Inverno são direccionadas de norte (Álvarez-Salgado et al., 2003; Peliz, Dubert, Santos, Oliveira, & Le Cann, 2005) e os ventos dominantes de sul (Álvarez-Salgado et al., 2003; Santos et al., 2004). As regiões costeiras, por vezes, apresentam algumas correntes superficiais que são causadas pelas descargas dos rios (Cordeiro, 2009). Na Primavera, inicia-se o fenómeno de afloramento costeiro, apesar de este ainda não ser muito notório (Cordeiro, 2009). Só a partir de Junho a estratificação aumenta com os ventos dominantes de Norte e com a mudança das correntes direccionadas de Sul (Álvarez-Salgado et al., 2003; Cordeiro, 2009) favorecendo assim o afloramento costeiro (*upwelling*). O *upwelling* na plataforma continental a norte do canhão da Nazaré é homogéneo ao longo da costa (Fiúza, 1983). O fenómeno de afloramento costeiro tem como consequência, para além do arrefecimento das águas, o seu enriquecimento em sais e nutrientes (nitratos, fosfatos e silicatos) (Âmbar, 2002). Nestas condições, existe uma elevada produção primária que leva à agregação de várias espécies piscícolas (Fiúza, 1982).

Esta elevada produção primária está também relacionada com a elevada atividade no sector pesqueiro nesta zona, o que resulta muitas vezes em eventos de captura accidental de cetáceos que mais tarde acabam por arrojar nas zonas costeiras. Devido à relativamente elevada taxa de mortalidade de animais marinhos que acabam por arrojar nas zonas costeiras, a recolha e análise destes animais é realizada pela rede nacional de arrojamentos de animais marinhos ao longo da costa portuguesa, coordenada a nível nacional pelo Instituto da Conservação da Natureza e Florestas (ICNF). Na presente área de estudo, a rede de arrojamentos é coordenada regionalmente pela Sociedade Portuguesa de Vida Selvagem (SPVS). Os cetáceos incluídos neste estudo foram sujeitos a necropsias e análises laboratoriais integradas no âmbito do projeto SAFESEA (financiado pelo EEAGRANTS), do Projeto LIFE+ MarPro (co-financiado pela Comissão Europeia) e pelo projeto CetSenti FCT. Todas as amostras e dados dos indivíduos respetivos são arquivados no Banco de Tecidos de Animais Marinhos (BTAM), presentemente alojado no Ecomare. O BTAM é gerido pela própria SPVS e pelo Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro (DBio-UA). No presente estudo, as amostras analisadas foram

selecionadas de Golfinhos-comuns arrojados mortos recolhidos na linha de costa que se estende desde a zona de Esposende até à Nazaré (Figura 18) entre 2009 e 2013.

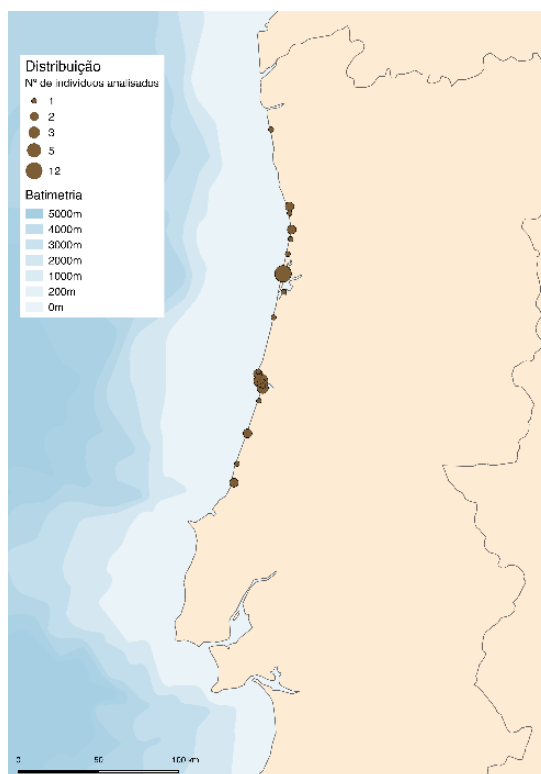


Figura 18: Localização dos eventos de arrojamento dos Golfinhos-comuns amostrados e analisados no presente estudo

2.2 Recolha de amostras

Os Golfinhos-comuns arrojados mortos incluídos no presente estudo ($n = 42$) foram recolhidos das praias e transportados para a estação de campo de Quiaios, onde foi realizado todo o processo de necropsia. As amostras e informações recolhidas seguiram o protocolo de necropsia já estabelecido pela Sociedade Europeia de Cetáceos (ECS) (Kuiken & Hartmann, 1991). Entre outros dados, foram registadas as respetivas biometrias, peso (quando possível) e toda a informação que evidenciasse possíveis causas de morte e estado reprodutor com diferentes maturidades, sexos e em diferentes anos (Tabela 1).

Tabela 1: Número de Golfinhos-comuns por maturidade, sexo e ano analisados

Ano de recolha	Maturidade		Sexo		Total
	Imaturo	Maturo	Macho	Fêmea	N
2009	5	4	6	3	9
2010	7	3	1	9	10
2011	7	1	5	3	8
2012	3	0	1	2	3
2013	5	7	6	6	12
Total	27	15	19	23	42

2.3 Procedimento Analítico

No que diz respeito à análise de compostos orgânicos, as 42 amostras de tecido adiposo foram primeiramente liofilizadas.

Cada amostra foi pesada e sofreu extração em Soxhlet com diclorometano, durante 8 horas. A técnica Soxhlet tem a capacidade de extrair POPs de vários tipos de amostras ambientais (Oliveira, 2011) embora necessite de quantidades de solvente orgânico elevadas e o seu tempo de extração seja relativamente longo (Adedigba & Semple, 2015).

Cada amostra foi concentrada num rotavapor e transferida para o solvente n-hexano sob uma corrente de azoto. O extrato concentrado obtido foi então limpo por cromatografia numa coluna de Florisil, coberto com sulfato de sódio anidro e o extrato foi injetado num aparelho de cromatografia gasosa com deteção de captura de eletrões (GC-ECD) (ThermoQuest, TraceGC série 2000). Algumas confirmações foram realizadas num GC-MS (Thermo series, Trace DSQ). O ECD é o detetor mais utilizado para a análise de POPs por causa do seu baixo custo, alta sensibilidade e alta detetabilidade (Silvério, Gonçalves, Rodrigues, & Clarimundo, 2010). Uma desvantagem do método GC-ECD é a co-eluição de vários POPs que podem provocar falso-positivos. Por isso é necessária a confirmação dos resultados por GC-MS (Ávila & García, 2015). A desvantagem deste método é a sua limitação quanto à detetabilidade e, por isso, não é recomendado para a confirmação de POPs que estejam presentes em concentrações abaixo de $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Silvério et al., 2010). Assim, só são confirmados os POPs que se tenham detetado pelo método GC-ECD em concentrações suficientemente elevadas. Toda parte analítica laboratorial foi realizada nos laboratórios do Instituto Superior Técnico, Lisboa. As concentrações de POPs são apresentadas em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de peso húmido (ww). As amostras foram analisadas para 21 compostos: 7 congéneres de policlorinados bifenis

(considerados indicadores da IUPAC) (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180), e 14 pesticidas organoclorados (Hexaclorobenzeno, α -HCH, δ -HCH, γ -HCH ou Lindano, Clordano+ α -endossulfão, Heptacloro, Heptacloro Epóxido, Aldrina, Isodrina, Dieldrina, Endrina, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD e 4,4'-DDT).

2.4 Análise estatística

Alguns dos compostos analisados apresentaram, nalguns indivíduos, valores que se apresentavam abaixo dos limites de deteção. Existem vários métodos de lidar com este tipo de situações, mas neste trabalho foi decidido dar a esses casos, o valor de 50% do valor definido como limite de deteção para cada parâmetro medido. As concentrações totais de alguns compostos organoclorados (Σ OCs) foram calculadas como a soma das concentrações dos compostos individuais. O grupo de DDT e seus metabolitos (Σ DDTs) representou a soma de 4,4'-DDE, 4,4'-DDD e 4,4'-DDT, Σ PCB representou a soma dos sete indicadores PCBs – IUPAC n° 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180, os hexaclorociclohexanos (Σ HCHs) incluídos os isómeros α , δ e γ , Σ drinas representam a soma dos Aldrina, Isodrina, Dieldrina, Endrina. Também foram avaliados o Hexaclorobenzeno, Clordano+ α -Endossulfão, o Heptacloro e o Heptacloro Epóxido.

A grande maioria dos níveis de compostos organoclorados obtidos não cumpria os pressupostos de normalidade (quer utilizando o teste de D'Agostino & Pearson quer o teste de Kolmogorov-Smirnov) e por isso, neste trabalho, foram utilizados testes não paramétricos.

Para a análise estatística foi usado o programa estatístico SPSS e PRISM V5, tendo sido utilizado um valor de significância de $p < 0.05$.

A análise descritiva foi a primeira a ser efetuada e incluiu vários parâmetros para cada POP, nomeadamente: a média, o erro padrão, a mediana e os seus valores, mínimo e máximo.

O passo seguinte consistiu em realizar testes não paramétricos (Teste de Mann-Whitney, e Teste de Kruskal-Wallis) consoante os grupos a comparar. Estes testes têm como objetivo comprovar se existem diferenças estatisticamente significativas para alguns compostos ou grupos de compostos consoante os fatores maturidade, sexo ou ano de amostragem. Sempre que foram detetadas diferenças significativas no teste de Kruskal-Wallis procedeu-se ao teste post-hoc de Dunn's (comparação para a par) para aferir sobre os compostos que mais contribuíam para as diferenças detetadas na análise anterior.

3. Resultados

Neste estudo foram analisados 42 Golfinhos-comuns arrojados entre 2009 e 2013 em Portugal Continental. De acordo com o estado de maturidade, sexo e ano de mortalidade (Figura 19, 20 e 21) foi possível verificar que embora a composição da amostra seja bastante equilibrada em relação ao fator sexo, há uma maior representatividade de indivíduos imaturos e em relação aos anos de amostragem, o ano de 2012 é o que se encontra menos representado, com apenas 7% das amostras totais.

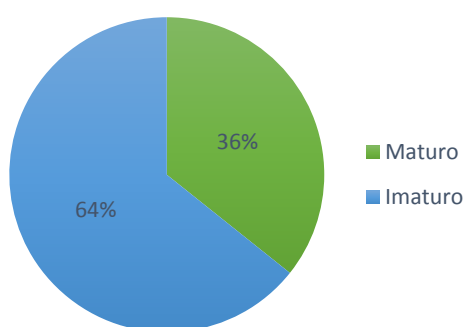


Figura 19: Percentagem de Golfinhos-comuns amostrados de acordo com o estado de maturidade

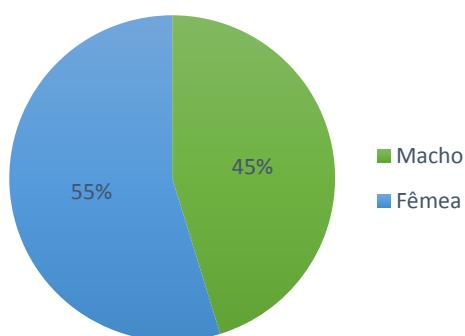


Figura 20: Percentagem de Golfinhos-comuns amostrados de acordo com o sexo

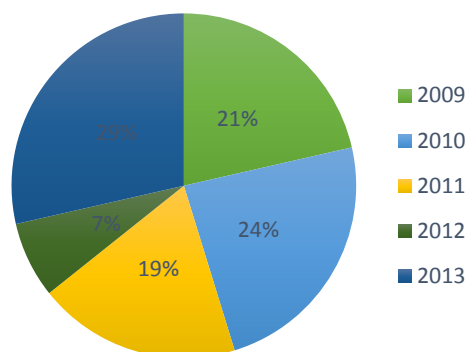


Figura 21: Percentagem de Golfinhos-comuns amostrados de acordo com o ano de arrojamento

A relação entre sexo e maturidade mostra que grande parte dos indivíduos imaturos eram fêmeas (38% dentro dos 64% de indivíduos imaturos). Os indivíduos maduros machos e fêmeas estão mais equilibrados mas foram analisados mais machos maduros do que fêmeas (Figura 22).

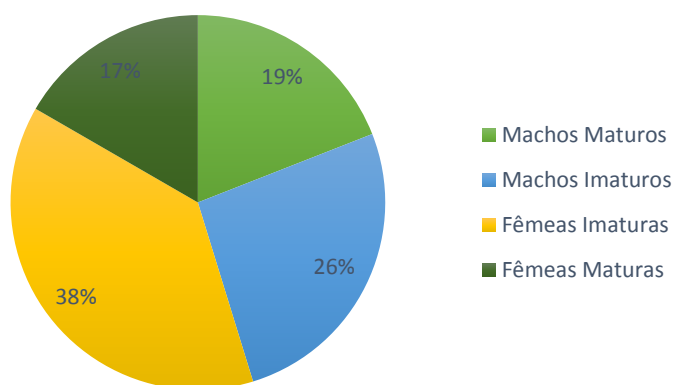


Figura 22: Relação percentual entre o sexo e a maturidade dos Golfinhos-comuns amostrados

A tabela 2 mostra quais os POPs com concentrações mais elevadas, através da média e mediana das concentrações dos vários POPs analisados. Assim, foi possível constatar que os valores mais elevados estão associados ao grupo dos PCBs e grupo dos DDTs analisados.

Tabela 2: Valor médio e erro padrão (EP), mediana e range (máx-min) dos valores obtidos para cada parâmetro avaliado

	Média \pm EP ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Mediana ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Range ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
PCB 28	9,38 \pm 1,49	8,19	4,09 - 69
PCB 52	12,4 \pm 4,56	8,19	4,09 - 199
PCB 101	60 \pm 17,2	29,2	5,85 - 725
PCB 118	27,3 \pm 3,95	17,5	5,85 - 113
PCB 138	446 \pm 121	120	17,5 - 4444
PCB 153	501 \pm 136	129	23,4 - 4912
PCB 180	162 \pm 57,7	50,9	4,09 - 2105
ΣPCB	1218 \pm 333	351	70,2 - 12513
Hexaclorobenzeno	145 \pm 17,6	129	7,6 - 585
α -HCH	7,98 \pm 0,307	8,19	4,09 -13,5
δ -HCH	9,5 \pm 1,57	8,19	4,09 -72,5
γ -HCH (Lindano)	16,6 \pm 7,36	8,19	4,09 - 316
ΣHCH	34 \pm 7,6	24,6	12,3 - 335
Clordano+alfa-Endossulfão	482 \pm 69,8	351	70,2 - 2456
Heptacloro	15,3 \pm 3,05	8,77	5,26 - 99,4
Heptacloro Epóxido	142 \pm 31,8	86,5	5,85 - 1018
Aldrina	11,2 \pm 3,17	8,19	4,09 - 140
Isodrina	22,1 \pm 6,15	8,77	4,09 - 199
Dieldrina	306 \pm 42	211	7,6 - 1404
Endrina	14,9 \pm 4,14	8,19	4,09 - 164
Σdrinas	354 \pm 45,1	271	30,4 - 1421
4.4'-DDE	1192 \pm 180	719	129 - 5497
4.4'-DDD	223 \pm 38,4	158	7,6 -1170
4.4'-DDT	128 \pm 33,7	10,2	4,09 -1170
ΣDDT	1543 \pm 232	1063	164 - 6877

No que se refere às diferenças encontradas entre amostras de indivíduos maduros e imaturos foi possível verificar, através do teste de Mann-Whitney, que os indivíduos imaturos apresentavam valores de mediana da soma de endrinas mais elevados que os indivíduos maduros ($U = 95$, $p = 0.0004$). Foi também possível verificar que os indivíduos

imaturos apresentavam valores de mediana de Clordano+alfa-Endossulfão mais elevados do que os indivíduos maturos embora esta diferença estivesse próxima da significância não se pode considerar estatisticamente significativa ($U = 135$, $p = 0.0772$). Foi também verificado que os indivíduos machos apresentam valores mais elevados de Σ PCBs analisados do que as fêmeas ($U = 134$, $p = 0.0322$). Por outro lado, os indivíduos fêmeas apresentam valores de mediana de hexaclorobenzeno mais elevados que os machos, embora esta diferença não chegue a atingir valores de significância estatística ($U = 151$, $p = 0.0852$) (Tabela 3).

Tabela 3: Apresentação das diferenças significativas (ou perto da significância) dos valores de POPs de acordo com o sexo e maturidade dos indivíduos, utilizando o teste de Mann-Whitney. (-) valores menores, (+) valores mais elevados

POP	Sexo		Maturidade	
	Machos	Fêmeas	Maturos	Imaturos
Σ PCB	$U = 134$, $p = 0.0322$			
	+	-		
Hexaclorobenzeno	$U = 151$, $p = 0.0852$			
	-	+		
Clordano+alfa-Endossulfão			$U = 135$, $p = 0.0772$	
			-	+
Σ drinas			$U = 95$, $p = 0.0004$	
			-	+

No que se refere às diferenças entre anos, através do teste de Kruskal-Wallis, foi possível detetar algumas diferenças significativas nas medianas dos Σ HCH ($H = 23,7$, $p < 0.0001$) e no caso do Heptacloro ($H = 13,5$, $p = 0.0093$), sendo que no caso dos Σ drinas as diferenças estiveram próximas dos valores estatisticamente significativos ($H = 8.32$, $p = 0.0804$). O teste post-hoc de Dunn permitiu perceber que, no caso dos HCH as medianas obtidas foram significativamente menores no ano de 2013 em relação aos valores de 2009 ($p = 0.0003$), 2010 ($p = 0.0021$) e 2011 ($p = 0.0109$). No caso do heptacloro, o teste post-hoc de Dunn permitiu perceber que os valores de mediana obtidos para o ano de 2013 era significativamente menor que os valores de 2009 ($p = 0.0309$) e 2010 ($p = 0.0479$). No caso do Σ drinas as diferenças próximas da significância devem-se à mediana extremamente superior verificada nas amostragens do ano 2012 em relação ao ano anterior, mas há que tomar em consideração o número muito reduzido de amostras disponível para o ano de 2012 (Tabela 4).

Tabela 4: Apresentação das diferenças significativas (ou perto da significância) dos valores de POPs, de acordo com o ano de amostragem dos indivíduos, utilizando o teste de teste de Kruskal-Wallis e teste post-hoc de Dunn. (-) valores menores, (+) valores mais elevados

POP	2009	2010	2011	2012	2013
	H = 23.594, p < 0.0001				
PCB 28	+	+	+		-
	p < 0.0001	p < 0.001	p < 0.032		
	H = 24.741, p < 0.0001				
PCB 52	+	+	+		-
	p < 0.0001	p < 0.001	p < 0.029		
	H = 24.741, p < 0.0001				
α -HCH	+	+	+		-
	p < 0.0001	p < 0.001	p < 0.029		
	H = 25.626, p < 0.0001				
δ -HCH	+	+	+		-
	p < 0.0001	p < 0.002	p < 0.036		
	H = 23.138, p < 0.0001				
γ -HCH (Lindano)	+	+	+		-
	p < 0.001	p < 0.001	p < 0.008		
	H = 23,7, p < 0.0001				
Σ HCH	+	+	+		-
	p = 0.0003	p = 0.0021	p = 0.0109		
	H = 13,5, p = 0.0093				
Heptacloro	+	+			-
	p = 0.0301	p = 0.048			
	H = 18.363, p = 0.001				
Aldrina	+	+			-
	p < 0.002	p < 0.009			
	H = 19.499, p = 0.001				
Isodrina	+	+			-
	p < 0.001	p < 0.009			
	H = 24.787, p = 0.0001				
Endrina	+	+	+		-
	p < 0.001	p < 0.0001	p < 0.015		
Σ drinas	H = 8.32, p = 0.0804				
	H = 19.561, p = 0.001				
4.4'-DDT	+		+		-
	p < 0.001		p < 0.039		

Na análise mais detalhada de cada composto independente (em vez dos somatórios das várias famílias de compostos) para os 5 anos integrados na análise, foram detetadas diferenças significativas para os valores das medianas do PCB 28 (Kruskal-Wallis, H = 23.594, p < 0.0001), distinguindo-se os valores muito mais elevados detetados nos anos de 2009, 2010 e 2011 em relação ao ano de 2013 (comparação post-hoc par a par, respetivamente p < 0.0001, p < 0.001 e p < 0.032) (Figura 23 e Tabela 4).

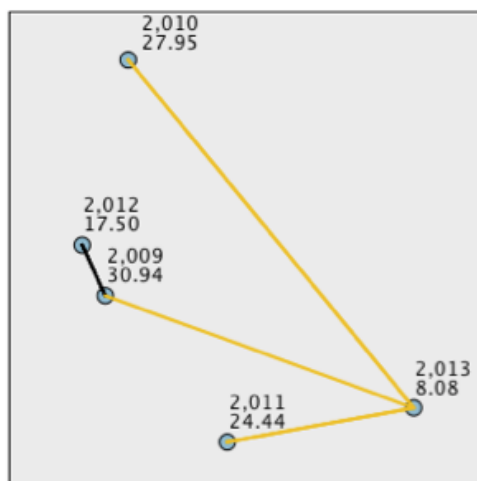


Figura 23: Comparação par a par dos valores de PCB 28 obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

Da mesma maneira foram também detetadas diferenças significativas para os valores das medianas do PCB 52 ($H = 24.741$, $p < 0.0001$), distinguindo-se os valores mais elevados detetados do PCB 52 nos anos de 2009, 2010 e 2011 em relação ao ano de 2013 (comparação post-hoc par a par, respetivamente $p < 0.0001$, $p < 0.001$ e $p < 0.029$) (Figura 24 e Tabela 4).

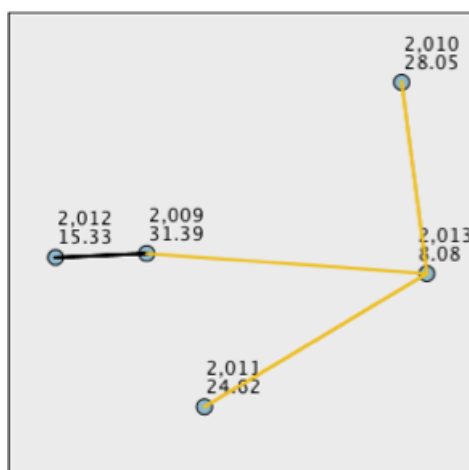


Figura 24: Comparação par a par dos valores de PCB 52 obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

Foram ainda detetadas diferenças significativas para os valores das medianas do α -HCH, δ -HCH e γ -HCH (Lindano) nas comparações anuais (respetivamente, $H = 24.741$, $H = 25.626$ e $H = 23.138$, todos com valores de $p < 0.0001$). Para os 3 compostos, foram detetadas medianas menores no anos de 2013 em relação ao ano de 2009 (comparação

post-hoc par a par, α , δ e γ -HCH $p < 0.0001$, $p < 0.0001$ e $p < 0.001$), 2010 (α , δ e γ -HCH $p < 0.001$, $p < 0.002$ e $p < 0.001$) e 2011 (α , δ e γ -HCH $p < 0.029$, $p < 0.036$ e $p < 0.008$) (Figura 25, 26 e 27 e Tabela 4).

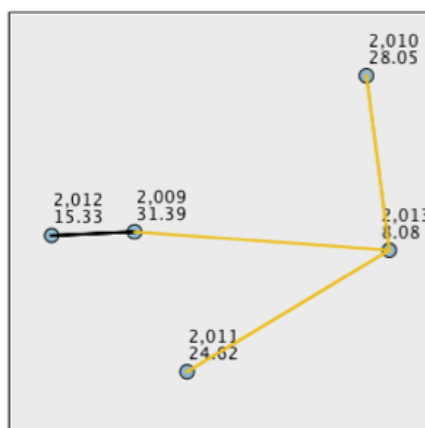


Figura 25: Comparação par a par dos valores de α -HCH obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

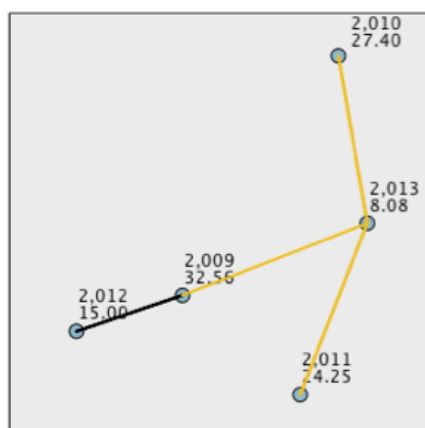


Figura 26: Comparação par a par dos valores de δ -HCH obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

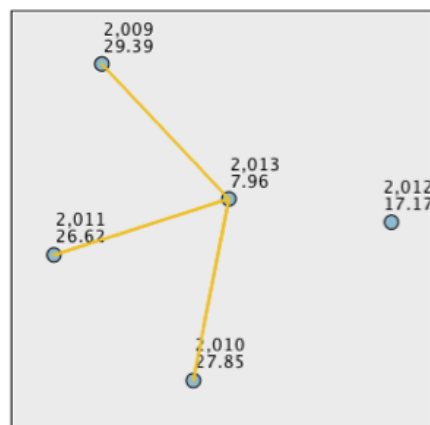


Figura 27: Comparação par a par dos valores de γ -HCH obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

No caso do Heptacloro foram também detetadas diferenças significativas para os valores das medianas nas comparações anuais ($H = 13.451$, $p = 0.009$) com valores para 2013 menores dos que os valores para os anos de 2009 e 2010 (comparação post-hoc par a par, respetivamente, $p < 0.031$ e $p < 0.048$) (Figura 28 e Tabela 4).

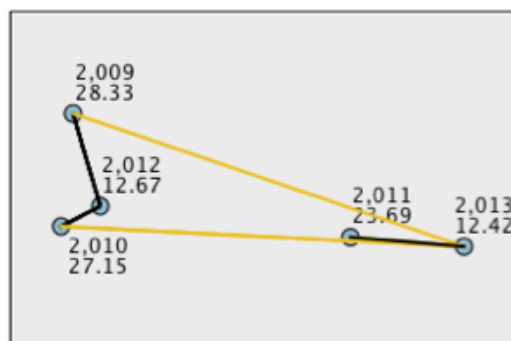


Figura 28: Comparação par a par dos valores de Heptacloro obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

Também a Aldrina foi detetada em menores quantidades nas comparações anuais ($H = 18.363$, $p = 0.001$) nas amostras de 2013 em relação às amostras de 2009 e de 2010 (comparação post-hoc par a par, respetivamente, $p < 0.002$ e $p < 0.009$) (Figura 29 e Tabela 4). Um padrão semelhante foi revelado para a isodrina com diferenças significativas para os valores das medianas nas comparações anuais ($H = 19.499$, $p = 0.001$) com valores menores em 2013 em comparação com 2009 e 2010 (comparação post-hoc par a par,

respetivamente, $p < 0.001$ e $p < 0.009$) (Figura 30 e Tabela 4). Também no caso da endrina, esta foi detetada em menores quantidades nas comparações anuais ($H = 24.787$, $p = 0.0001$) nas amostras de 2013 em relação às amostras de 2009, 2010 e de 2011 (comparação post-hoc par a par, respetivamente, $p < 0.001$, $p < 0.0001$ e $p < 0.015$) (Figura 31 e Tabela 4).

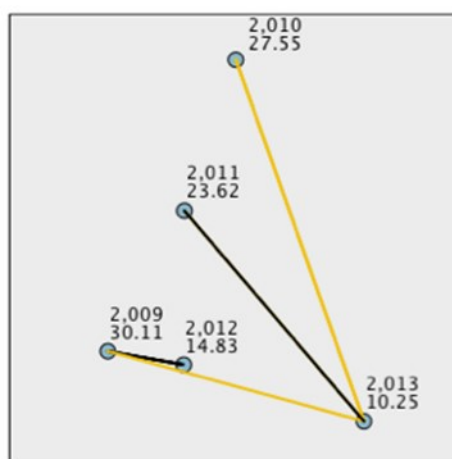


Figura 29: Comparação par a par dos valores de Aldrina obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

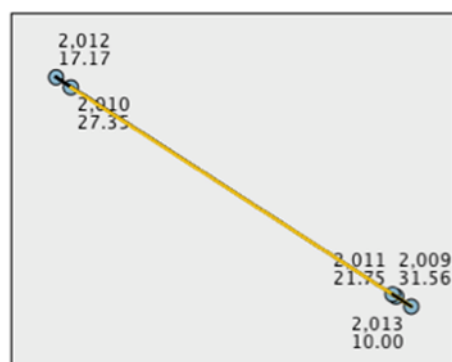


Figura 30: Comparação par a par dos valores de isodrina obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

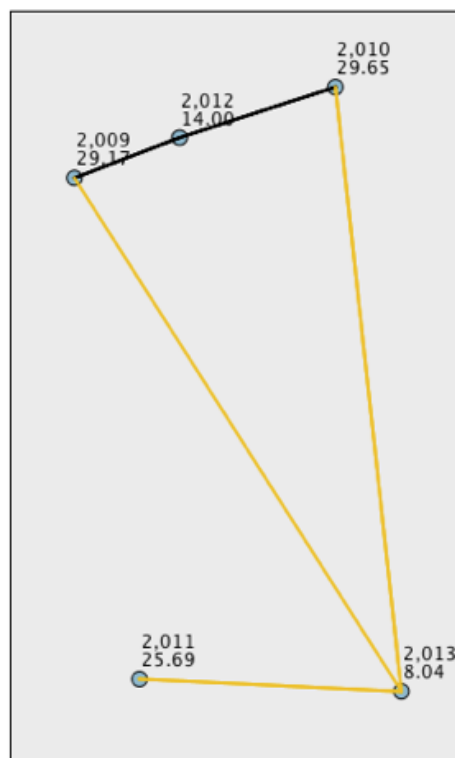


Figura 31: Comparação par a par dos valores de endrina obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

Foi ainda detetado o composto 4,4'-DDT em menores quantidades nas comparações anuais ($H = 19.561$, $p = 0.001$) nas amostras de 2013 em relação às amostras de 2009 e de 2011 (comparação post-hoc par a par, respetivamente, $p < 0.001$ e $p < 0.039$) (Figura 32 e Tabela 4).

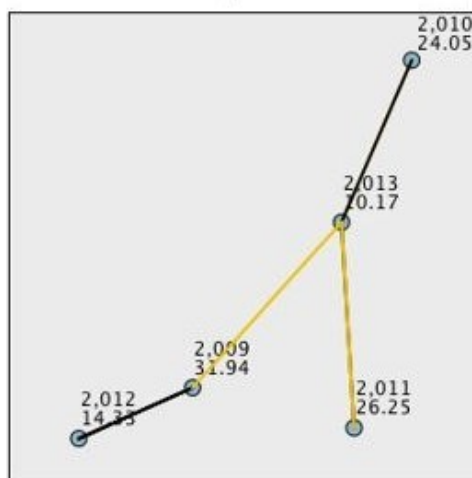


Figura 32: Comparação par a par dos valores de 4,4'-DDT obtidos nos indivíduos de cada ano analisado. As linhas amarelas indicam as diferenças significativas

4. Discussão

O presente estudo foca-se na concentração de POPs em Golfinhos-comuns em Portugal. A escolha deste estudo teve diversas razões. A primeira prende-se com o facto deste animal estar no topo da cadeia alimentar sendo um bom bioindicador do estado dos ecossistemas marinhos (Barbosa, 2015; Monteiro et al., 2016). Além disso, o Golfinho-comum alimenta-se maioritariamente de pequenos peixes e cefalópodes (Gallo-Reynoso et al., 2015; Law et al., 2013), incluindo algumas espécies consumidas pelo ser humano, ou seja, alimentos que também podem ter influência na saúde humana. Em terceiro lugar, como o Golfinho-comum é uma das espécies de cetáceos costeiros mais abundante em Portugal, ocorre um número bastante elevado de arrojamentos na costa, o que permite um número representativo de indivíduos para este tipo de estudo. Por último, salienta-se que uma das mais importantes ameaças aos ecossistemas marinhos é a poluição e os seus efeitos que pode produzir na vida marinha (Barbosa, 2015).

Este animal está classificado como pela Diretiva Habitats da União Europeia como Espécie Protegida Europeia sendo proibido matá-los ou capturá-los (Murphy et al., 2010), mas muitos animais são capturados acidentalmente por redes de pesca ou morrem como resultado de doenças causadas por diversos fatores, incluindo o nível de contaminação no Oceano que também indiretamente pode afetar o sistema imunitário dos indivíduos. Assim, é necessário monitorizar o número de animais encontrados mortos e necropsiá-los.

Neste estudo, foram analisados 42 Golfinhos-comuns arrojados entre os anos de 2009 e 2013. Destes 42 Golfinhos-comuns, apenas 36% eram animais maduros ($n = 15$), sendo os restantes 64% imaturos ($n = 27$). Estes números são muito preocupantes porque indicam que uma grande parte dos Golfinhos-comuns que arrojam na costa portuguesa ainda são jovens e ainda não tiveram descendentes. O Golfinho-comum tem uma estratégia de reprodução do tipo K, ou seja, tem uma longa esperança de vida e é muito eficiente em termos de energia. Cada fêmea produz um número relativamente pequeno de crias ao longo da sua vida, tendo apenas uma cria por gestação. As crias precisam de cuidados parentais durante um longo período de tempo, aumentando assim a sua probabilidade de sobrevivência (Westgate & Read, 2007). Assim sendo, para esta espécie é importante que os animais juvenis atinjam a idade de reprodução para a manutenção da espécie. Uma possível razão que pode levar à diferença de percentagem entre animais maduros e imaturos, pode estar relacionada com o facto dos juvenis de Golfinho-comum não conseguirem adaptar-se ao ecossistema marinho por causa da poluição, por serem

mais suscetíveis à captura accidental, juntamente com as alterações subsequentes do aquecimento global, da destruição de habitat ou da falta de alimento. Se assim for, a abundância da população de Golfinhos-comuns e de todos os cetáceos em geral deverá ser regularmente monitorizada para detetar atempadamente alterações no estado de conservação das populações.

Quanto ao sexo, os Golfinhos-comuns analisados foram 45% machos ($n = 19$) e 55% fêmeas ($n = 23$). Estas percentagens indicam que a percentagem de Golfinhos-comuns machos e Golfinhos-comuns fêmeas estão equilibrados.

No que diz respeito às concentrações de POPs, o Σ DDT teve a maior concentração no presente estudo, com uma média de $1543 \pm 232 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. O metabolito 4,4'-DDE ($1192 \pm 180 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) foi o que mais contribuiu para essa concentração. No entanto, a razão p,p' -DDE/ Σ DDT é igual a 0,77, ou seja, a contaminação por DDT nesta área já é antiga. O mesmo se verificou noutras áreas em estudos de POPs de outras espécies de cetáceos (Bachman et al., 2014; Damseaux et al., 2017; Durante et al., 2016; Marsili et al., 2014).

Às concentrações elevadas de Σ DDT seguem-se as de Σ PCB, com uma média de $1218 \pm 333 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, principalmente, os PCBs 138, 153 e 180 ($446 \pm 121 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $501 \pm 136 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $162 \pm 57,7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respetivamente). Ambos os resultados, estão de acordo com outros estudos em que os DDTs e os PCBs também são os principais contribuintes para os POPs em cetáceos (García-Alvarez et al., 2014; Gui et al., 2016; Gui, Yu, He, Tu, Chen, et al., 2014; Gui, Yu, He, Tu, & Wu, 2014; Marsili et al., 2014). Para além disso, os congéneres mais abundantes de PCBs (PCBs 138, 153 e 180) estão de acordo com a literatura existente (Hoydal et al., 2015; Weijs et al., 2016, 2010).

Estes resultados são um motivo de preocupação porque os PCBs e os OCPs são os POPs que mais provocam contaminação ambiental (Sakan et al., 2017). Para além disso, estes poluentes funcionam como disruptores endócrinos (Balmer et al., 2015; Gallo-Reynoso et al., 2015; Murphy et al., 2010; Yordy, 2009).

Segundo Kannan, Blankenship, Jones, & Giesy, (2000), o limiar tóxico do PCB total (que corresponde à soma dos congéneres de PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) para o tecido adiposo dos mamíferos marinhos é de $17 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de lípido, ou seja, $17000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de lípido. Sendo que, no presente estudo, a maior concentração de Σ PCBs, foi do Golfinho-comum que tinha uma concentração de $12512,9 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, o limiar tóxico nunca foi ultrapassado. Assim, pode-se concluir, que as concentrações de PCB nos Golfinhos-comuns de Portugal não são demasiadamente elevadas.

Contudo, há também que considerar que os POPs provocam efeitos endócrinos quando são resultado de interações de misturas. A mistura de PCB 138 e 180, pode induzir uma resposta significativa (Yordy, 2009; Yordy, Mollenhauer, et al., 2010). Além disso, podem exercer os mesmos efeitos mesmo quando estão presentes em concentrações baixas (Yordy, 2009), pelo que, estes níveis de concentração podem causar problemas nos Golfinhos-comuns e é necessário que continue a haver estudos para monitorizar a evolução dos níveis de PCBs e avaliar os efeitos que os mesmos estão a ter nos Golfinhos-comuns.

Noutros estudos que avaliaram a concentração de Σ PCB em Golfinhos-comuns que habitam no Oceano Atlântico, foram relatados níveis superiores ao limiar de efeitos. Por exemplo, no Reino Unido, 72% dos Golfinhos-comuns tinham concentrações superiores ao limiar de efeitos (Law et al., 2013) e no Atlântico Norte, este limite foi ultrapassado por 40% dos Golfinhos-comuns (Murphy et al., 2010). Também no estudo de Pierce et al., (2008), as concentrações de PCB em fêmeas na costa atlântica da Europa foram maiores que o seu limiar de efeitos para a reprodução em 40% dos animais analisados.

No presente estudo, as concentrações agrupadas dos restantes POPs em Golfinhos-comuns variaram, entre 7,6 e 584,8 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ para Σ HCB, entre 22,8 e 595,3 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ para Σ HCH e entre 30,4 e 1421,1 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ para Σ drinas. Segundo Yordy, (2009) a dieldrina e o HCB podem ter menor capacidade de bioacumulação e/ou os cetáceos podem conseguir excretá-los e metabolizá-los mais eficazmente, o que poderá justificar as baixas concentrações obtidas no presente estudo. Num estudo efetuado por Law et al. (2013) que avaliou as concentrações de POPs em Golfinhos-comuns do Reino Unido, as concentrações de Σ HCB (entre 10 e 270 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), Σ HCH (entre não detetada e 140 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) e Σ dieldrina (entre 10 e 730 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) foram menores que as concentrações dos mesmos compostos neste estudo, embora estejam na mesma ordem de grandeza.

Na comparação entre sexos, as concentrações foram significativamente maiores em Golfinhos-comuns machos para o PCB 138, PCB 153, PCB 180 e Σ PCB. Para os POPs PCB 52, PCB 101, PCB 118, α -HCH, δ -HCH, lindano, clordano + α -endossulfão, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrina, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE e Σ DDT as concentrações também foram maiores em Golfinhos-comuns machos, embora em concentrações consideradas pouco relevantes. É um resultado esperado, uma vez que, as fêmeas maduras podem diminuir a sua concentração de POPs pela transferência dos seus POPs para a descendência, durante a gestação e a lactação (Bachman et al., 2014; Barbosa, 2015; Gallo-Reynoso et al., 2015; Gui, Yu, He, Tu, & Wu, 2014; Méndez-Fernandez et al., 2014, 2017; Murphy et al., 2010).

Nos estudos de Barbosa, (2015), Hoydal et al., (2015) e Wilson et al., (2012) as maiores concentrações de POPs encontraram-se em machos, seguido de fêmeas jovens e as concentrações menores encontraram-se em fêmeas maduras. Esse estudo está de acordo com os resultados do presente trabalho, tanto no que diz respeito ao sexo (os machos apresentaram concentrações maiores), como à maturidade (os animais imaturos apresentaram concentrações maiores).

Comparando as concentrações de POPs relativamente à maturidade, a concentração foi significativamente maior em Golfinhos-comuns imaturos, para a dieldrina e Σ drinas. Embora a diferença de concentração dos outros POPs entre as maturidades seja mínima, nota-se que também é maior em Golfinhos-comuns imaturos, exceto para o PCB 153, PCB 180 e Σ PCB, que é maior em Golfinhos-comuns maduros. Este é um resultado esperado, uma vez que, foram analisados menos Golfinhos-comuns machos que fêmeas e, como explicado anteriormente, a concentração de POPs das fêmeas maduras decresce ao longo do tempo.

No estudo de Murphy et al., (2015), as concentrações da Σ PCB das fêmeas maduras em repouso e das fêmeas sexualmente imaturas foram significativamente maiores que as concentrações das fêmeas em lactação e grávidas, estando de acordo com os resultados para as fêmeas maduras analisadas no presente estudo. Por sua vez, Gallo-Reynoso et al. (2015) estudaram a presença de DDT em mamíferos marinhos e concluíram que as concentrações de DDE de fêmeas adultas foram ligeiramente inferiores às concentrações de machos adultos e de fêmeas juvenis mas a diferença era pouco perceptível. Noutro estudo sobre a concentração de PCB em Botos e Golfinhos-comum, não houve nenhuma correlação entre a concentração do poluente e a idade, mas 42% dos Botos imaturos tiveram concentrações maiores que o limiar tóxico para mamíferos marinhos (Murphy et al., 2010).

No que diz respeito a diferenças entre anos, o ano 2013 teve menores concentrações que o ano 2009, 2010 e 2011 para os poluentes HCH, PCB 28, PCB 52, α -HCH, δ -HCH e γ -HCH. Os poluentes heptacloro, aldrina, isodrina e 4,4'-DDT também tiveram menores concentrações para o ano 2013 em comparação com os anos 2009 e 2010. As concentrações da endrina foram menores no ano 2013 que no ano 2009 e 2011. Todos os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com o facto das concentrações de POPs no ambiente estarem a diminuir lentamente, graças aos esforços graduais feitos para proibir a sua utilização (Leonel et al., 2010; Weijs et al., 2010).

5. Conclusão

No presente estudo, 64% dos Golfinhos-comuns analisados eram imaturos, o que é preocupante uma vez que pode indicar que uma menor quantidade de animais atinja a idade de reprodução.

As concentrações de POPs foram significativamente maiores em machos do que em fêmeas, provavelmente devido à já referida possibilidade de transferência por gestação e lactação.

As maiores concentrações de POPs obtidas foram para Σ DDTs, principalmente 4,4'-DDE, indicando que não houve contaminação por DDTs recente.

Em seguida, as concentrações de Σ PCBs, principalmente 138, 153 e 180, foram as mais elevadas. Estes congêneres são os mais clorados e, por isso, menos metabolizados, excretados ou transferidos para a descendência no caso das fêmeas.

O grupo de HCHs e o heptacloro foram os que tiveram concentrações mais baixas.

O ano que contribuiu com mais animais para estudo foi o ano que teve menores concentrações de POPs, o ano 2013. Assim, o presente estudo está de acordo com a noção de que as concentrações de POPs estão a decrescer nos ecossistemas aquáticos provavelmente graças aos esforços feitos no sentido de banir a utilização destes compostos.

6. Referências bibliográficas

- Adedigba, B. M., & Semple, K. T. (2015). *Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects. Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 67). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63299-9.00015-6>
- Álvarez-Salgado, X. A., Figueiras, F. G., Pérez, F. F., Groom, S., Nogueira, E., Borges, A. V., ... Wollast, R. (2003). The Portugal coastal counter current off NW Spain: New insights on its biogeochemical variability. *Progress in Oceanography*, 56(2), 281–321. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(03\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(03)00007-7)
- Âmbar, I. (2002). Projecto nuclear GLOBEC e a sua importância num contexto nacional. *Newsletter IGBP*, 2, 1–2.
- ASAE. (n.d.). Poluentes orgânicos persistentes. Retrieved October 27, 2018, from <https://www.asae.gov.pt/seguranca-alimentar/riscos-quimicos/pops-convencao-estocolmo.aspx>
- Bachman, M. J., Keller, J. M., West, K. L., & Jensen, B. A. (2014). Persistent organic pollutant concentrations in blubber of 16 species of cetaceans stranded in the Pacific Islands from 1997 through 2011. *Science of the Total Environment*, 488–489, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.073>
- Balmer, B. C., Schwacke, L. H., Wells, R. S., George, R. C., Hoguet, J., Kucklick, J. R., ... Pabst, D. A. (2011). Relationship between persistent organic pollutants (POPs) and ranging patterns in common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from coastal Georgia, USA. *Science of the Total Environment*, 409(11), 2094–2101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.052>
- Balmer, B. C., Ylitalo, G. M., McGeorge, L. E., Baugh, K. L., Boyd, D., Mullin, K. D., ... Schwacke, L. H. (2015). Persistent organic pollutants (POPs) in blubber of common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) along the northern Gulf of Mexico coast, USA. *Science of the Total Environment*, 527–528, 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.016>
- Barbosa, A. P. M. (2015, May 6). *Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em toninhas (Pontoporia blainvillei; Cetacea, Pontoporiidae) acidentalmente capturadas em operações de pesca no litoral sul de São Paulo*. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.21.2015.tde-15062015-142652>
- Cabral, M. J., Almeida, J., Almeida, P. R., Dellinger, T., Ferrand de Almeida, N., Oliveira, M. E., ... Santos-Reis, M. (2005). *Livro Vermelho dos Vertebrados de Portugal* (IUCN). Lisboa.
- Cordeiro, N. G. F. (2009). *Estudo Do Afloramento Ibérico: Ferreira Cordeiro Filamentos E Climatologia Superficial Nuno Gonçalo Estudo Do Afloramento Ibérico: Ferreira Cordeiro Filamentos E Climatologia Superficial*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <https://ria.ua.pt/handle/10773/2634>

- Damseaux, F., Kiszka, J. J., Heithaus, M. R., Scholl, G., Eppe, G., Thomé, J. P., ... Das, K. (2017). Spatial variation in the accumulation of POPs and mercury in bottlenose dolphins of the Lower Florida Keys and the coastal Everglades (South Florida). *Environmental Pollution*, 220, 577–587. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.005>
- Danil, K. (2004). *Growth and reproduction of female short-beaked common dolphins, Delphinus delphis, in the eastern tropical Pacific*. University of San Diego.
- Durante, C. A., Santos-Neto, E. B., Azevedo, A., Crespo, E. A., & Lailson-Brito, J. (2016). POPs in the South Latin America: Bioaccumulation of DDT, PCB, HCB, HCH and Mirex in blubber of common dolphin (*Delphinus delphis*) and Fraser's dolphin (*Lagenodelphis hosei*) from Argentina. *Science of the Total Environment*, 572, 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.176>
- Ellisor, D., McLellan, W., Koopman, H., Schwacke, L., McFee, W., & Kucklick, J. (2013). The distribution and stratification of persistent organic pollutants and fatty acids in bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) blubber. *Science of the Total Environment*, 463–464, 581–588. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.017>
- Fernandez, P. M. (2012). *Ecological segregation inferred using chemical tracers and contamination assessment of five toothed whales in the Northwest Iberian Peninsula*. Escola de Ciências & LIENSS. Universidade do Minho. Retrieved from <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/22935?mode=full>
- Fiúza, A. F. G. (1982). The Portuguese coastal upwelling system. *Actual Problems of Oceanography in Portugal*, 45–71.
- Fiúza, A. F. G. (1983). Upwelling patterns off Portugal. In *Coastal Upwelling, Its Sediment Record* (pp. 85–98). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6651-9_5
- Flores, A. V., Ribeiro, J. N., Neves, A. A., & Queiroz, E. L. R. (2004, July). Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente & Sociedade*, 7(2), 111–125. <https://doi.org/10.1590/S1414-753X2004000200007>
- Gallo-Reynoso, J. P., Malek, T. B., García-Hernández, J., Vázquez-Moreno, L., & Segura-García, I. (2015). Concentrations of DDE in Blubber Biopsies of Free-Ranging Long-Beaked Common Dolphin (*Delphinus capensis*) in the Gulf of California. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(1), 6–11. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1414-3>
- García-Alvarez, N., Martín, V., Fernández, A., Almunia, J., Xuriach, A., Arbelo, M., ... Luzardo, O. P. (2014). Levels and profiles of POPs (organochlorine pesticides, PCBs, and PAHs) in free-ranging common bottlenose dolphins of the Canary Islands, Spain. *Science of the Total Environment*, 493, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.125>
- Gui, D., Karczmarski, L., Yu, R.-Q., Plön, S., Chen, L., Tu, Q., ... Wu, Y. (2016). Profiling and Spatial Variation Analysis of Persistent Organic Pollutants in South African Delphinids. *Environmental Science & Technology*, 50(7), 4008–4017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06009>

- Gui, D., Yu, R., He, X., Tu, Q., Chen, L., & Wu, Y. (2014). Bioaccumulation and biomagnification of persistent organic pollutants in Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China. *Chemosphere*, 114, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.028>
- Gui, D., Yu, R., He, X., Tu, Q., & Wu, Y. (2014). Tissue distribution and fate of persistent organic pollutants in Indo-Pacific humpback dolphins from the Pearl River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 86(1–2), 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.007>
- Hageman, K. J., Bogdal, C., & Scheringer, M. (2015). *Persistent organic pollutants (POPs): Analytical techniques, environmental fate and biological effects. Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 67). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63299-9.00011-9>
- Hammond, P. S., Bearzi, G., Bjørge, A., Forney, K., Karczmarski, L., Kasuya, T., ... Wilson, B. (2008). *Delphinus delphis*. *The IUCN Red List of Threatened Species*. <https://doi.org/10.2305/IUCN.UK.2008.RLTS.T6336A12649851.en>
- Hoguet, J., Keller, J. M., Reiner, J. L., Kucklick, J. R., Bryan, C. E., Moors, A. J., ... Becker, P. R. (2013). Spatial and temporal trends of persistent organic pollutants and mercury in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from Alaska. *Science of the Total Environment*, 449, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.072>
- Hoydal, K. S., Letcher, R. J., Blair, D. A. D., Dam, M., Lockyer, C., & Jenssen, B. M. (2015). Legacy and emerging organic pollutants in liver and plasma of long-finned pilot whales (*Globicephala melas*) from waters surrounding the Faroe Islands. *Science of the Total Environment*, 520, 270–285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.056>
- Kannan, K., Blankenship, A. L., Jones, P. D., & Giesy, J. P. (2000). Toxicity Reference Values for the Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls to Aquatic Mammals. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 6(1), 181–201. <https://doi.org/10.1080/10807030091124491>
- Kucklick, J., Schwacke, L., Wells, R., Hohn, A., Guichard, A., Yordy, J., ... Rosel, P. (2011). Bottlenose dolphins as indicators of persistent organic pollutants in the western North Atlantic Ocean and northern Gulf of Mexico 3036. *Environ. Sci Technol.*, 45(1520–5851 (Electronic)), 4270–4277.
- Kuiken, T., & Hartmann, M. (1991). Cetacean pathology: dissection techniques and tissue sampling. In *Eur Cetacean Soc News*.
- Law, R. J., Bersuder, P., Barry, J., Barber, J., Deaville, R., Barnett, J., & Jepson, P. D. (2013). Organochlorine pesticides and chlorobiphenyls in the blubber of bycaught female common dolphins from England and Wales from 1992–2006. *Marine Pollution Bulletin*, 69(1–2), 238–242. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2012.12.026>
- Leonel, J., Sericano, J. L., Fillmann, G., Secchi, E., & Montone, R. C. (2010). Long-term trends of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) from Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60(3), 412–418. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.10.011>

- Lundin, J. I., Dills, R. L., Ylitalo, G. M., Hanson, M. B., Emmons, C. K., Schorr, G. S., ... Wasser, S. K. (2016). Persistent Organic Pollutant Determination in Killer Whale Scat Samples: Optimization of a Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method and Application to Field Samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(1), 9–19. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0218-8>
- Mantello, E. (2008). *Dolphins and Whales 3D: Tribes of the Ocean*. Retrieved from <https://www.imdb.com/title/tt0996382/>
- Margarido, I. R. (2015). *Contribuição para a avaliação da dieta do Golfinho-comum (Delphinus delphis) na costa continental portuguesa*. Universidade de Aveiro. Retrieved from ria.ua.pt
- MARPRO. (2016). MARPRO - Conservation of Marine Protected Species in Mainland Portugal. Retrieved September 23, 2018, from <http://www.marprolife.org/index.php?q=delphinus-delphis&hl=pt#.W9CYx0tKjIV>
- Marsili, L., Maltese, S., Coppola, D., Carletti, L., Mazzariol, S., & Fossi, M. C. (2014). Ecotoxicological status of seven sperm whales (*Physeter macrocephalus*) stranded along the Adriatic coast of Southern Italy. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 24(SUPPL.1), 103–118. <https://doi.org/10.1002/aqc.2447>
- Mearns, A. J., Reish, D. J., Oshida, P. S., Ginn, T., Rempel-Hester, M. A., Arthur, C., ... Pryor, R. (2015). Effects of pollution on marine organisms. *Water Environment Research*, 87(10), 1718–1816. <https://doi.org/10.2175/106143015X14338845156380>
- Méndez-Fernandez, P., Galluzzi Polesi, P., Taniguchi, S., Santos, M. C. d. O., & Montone, R. C. (2016). Validating the use of biopsy sampling in contamination assessment studies of small cetaceans. *Marine Pollution Bulletin*, 107(1), 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.021>
- Méndez-Fernandez, P., Simon-Bouhet, B., Bustamante, P., Chouvelon, T., Ferreira, M., López, A., ... Caurant, F. (2017). Inter-species differences in polychlorinated biphenyls patterns from five sympatric species of odontocetes: Can PCBs be used as tracers of feeding ecology? *Ecological Indicators*, 74, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.11.013>
- Méndez-Fernandez, P., Webster, L., Chouvelon, T., Bustamante, P., Ferreira, M., González, A. F., ... Caurant, F. (2014). An assessment of contaminant concentrations in toothed whale species of the NW Iberian Peninsula: Part I. Persistent organic pollutants. *Science of the Total Environment*, 484(1), 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.045>
- Monteiro, S. S., Pereira, A. T., Costa, É., Torres, J., Oliveira, I., Bastos-Santos, J., ... Eira, C. (2016). Bioaccumulation of trace element concentrations in common dolphins (*Delphinus delphis*) from Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.033>
- Murphy, S., Barber, J. L., Learmonth, J. A., Read, F. L., Deaville, R., Perkins, M. W., ... Jepson, P. D. (2015). Reproductive failure in UK harbour porpoises *phocoena phocoena*: Legacy of pollutant exposure? *Plos One*, 10(7), 32. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0131085>

- Murphy, S., & Rogan, E. (2006). External morphology of the short-beaked common dolphin, *Delphinus delphis*: growth, allometric relationships and sexual dimorphism. *Acta Zoologica*, 87(4), 315–329. <https://doi.org/10.1111/j.1463-6395.2006.00245.x>
- Murphy, Pierce, G. J., Law, R. J., Bersuder, P., Jepson, P. D., Learmonth, J. A., ... Boon, J. P. (2010). Assessing the effect of persistent organic pollutants on reproductive activity in common dolphins and harbour porpoises. *Journal of Northwest Atlantic Fishery Science*, 42(42), 153–173. <https://doi.org/10.2960/J.v42.m658>
- Noël, M., Barrett-Lennard, L., Guinet, C., Dangerfield, N., & Ross, P. S. (2009). Persistent organic pollutants (POPs) in killer whales (*Orcinus orca*) from the Crozet Archipelago, southern Indian Ocean. *Marine Environmental Research*, 68(4), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2009.06.009>
- Oliveira, J. P. R. de. (2011). *Estudo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em regiões industriais da grande São Paulo - via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e captura de elétrons (GC-ECD)*. Universidade de São Paulo. Retrieved from <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-06062013-091439/pt-br.php>
- Pariatamby, A., & Kee, Y. L. (2016). Persistent Organic Pollutants Management and Remediation. *Procedia Environmental Sciences*, 31(Supplement C), 842–848. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.093>
- Peliz, Á., Dubert, J., Santos, A. M. P., Oliveira, P. B., & Le Cann, B. (2005). Winter upper ocean circulation in the Western Iberian Basin - Fronts, Eddies and Poleward Flows: An overview. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(4), 621–646. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.11.005>
- Pereira, L. C. dos R. T. (2004). *Estudos em macroalgas carragenófitas (Gigartinales, Rhodophyceae) da costa portuguesa - aspectos ecológicos, bioquímicos e citológicos*. Universidade de Coimbra.
- Perrin, W. F., Würsig, B. G., & Thewissen, J. G. M. (2009). Encyclopedia of marine mammals (2nd ed., p. 1316). Elsevier/Academic Press.
- Pierce, G. J., Santos, M. B., Murphy, S., Learmonth, J. A., Zuur, A. F., Rogan, E., ... Boon, J. P. (2008). Bioaccumulation of persistent organic pollutants in female common dolphins (*Delphinus delphis*) and harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from western European seas: Geographical trends, causal factors and effects on reproduction and mortality. *Environmental Pollution*, 153(2), 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.019>
- Pinheiro, G. A. J. (2017). *Contribuição para o estudo da dieta de pequenos cetáceos em Portugal Continental*. Universidade de Aveiro. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10773/21949>
- Sakan, S., Ostojić, B., & Đorđević, D. (2017). Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration*, 180, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.008>

- Santos, A. S., Gomes, H. B., Amorim, R. F. C., Amorim, R. C. F., Pontes, E. G. S., & Medeiros, F. C. (2004). Estudo da climatologia dos ventos através dos dados de reanálises: período 1970 - 2002, e sua relação com a precipitação para o estado de Alagoas nos anos 1992/94. *XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia*, 1–14.
- Silvério, P. F., Gonçalves, C., Rodrigues, G. M. A., & Clarimundo, S. J. (2010). Análise de alfa e beta-BHC por GC-ECD: Como garantir a fidedignidade dos resultados em estudos ambientais? In *XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas* (pp. 1–12).
- Simmonds, M. P. (2011). European cetaceans and pollution - an historical perspective. In P. G. H. Evans (Ed.), *Chemical pollution and marine mammals*. Spain.
- Stuart-Smith, S. J., & Jepson, P. D. (2017). Persistent threats need persistent counteraction: Responding to PCB pollution in marine mammals. *Marine Policy*, 84(Ec 2014), 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2017.06.033>
- Weijs, L., van Elk, C., Das, K., Blust, R., & Covaci, A. (2010). Persistent organic pollutants and methoxylated PBDEs in harbour porpoises from the North Sea from 1990 until 2008: Young wildlife at risk? *Science of the Total Environment*, 409(1), 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.035>
- Weijs, L., Vijayasathay, S., Villa, C. A., Neugebauer, F., Meager, J. J., & Gaus, C. (2016). Screening of organic and metal contaminants in Australian humpback dolphins (*Sousa sahulensis*) inhabiting an urbanised embayment. *Chemosphere*, 151, 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.082>
- Westgate, A. J., & Read, A. J. (2007). Reproduction in short-beaked common dolphins (*Delphinus delphis*) from the western North Atlantic. *Marine Biology*, 150(5), 1011–1024. <https://doi.org/10.1007/s00227-006-0394-1>
- Wilson, R. M., Kucklick, J. R., Balmer, B. C., Wells, R. S., Chanton, J. P., & Nowacek, D. P. (2012). Spatial distribution of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) inferred from stable isotopes and priority organic pollutants. *Science of the Total Environment*, 425, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.030>
- Yordy, J. E. (2009). *Persistent Organic Pollutant (POP) mixtures in wild bottlenose dolphins: the influences of life history, dietary exposure, physiology and their potential for endocrine disruption*. Medical University of South Carolina. <https://doi.org/10.1081/CLT-120006748>
- Yordy, J. E., Mollenhauer, M. A. M., Wilson, R. M., Wells, R. S., Hohn, A., Sweeney, J., ... Peden-Adams, M. M. (2010). Complex contaminant exposure in cetaceans: A comparative E-Screen analysis of bottlenose dolphin blubber and mixtures of four persistent organic pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(10), 2143–2153. <https://doi.org/10.1002/etc.279>
- Yordy, J. E., Pabst, D. A., Mclellan, W. A., Wells, R. S., Rowles, T. K., & Kucklickz, J. R. (2010). Tissue-specific distribution and whole-body burden estimates of persistent organic pollutants in the bottlenose dolphin (*tursiops truncatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(6), 1263–1273. <https://doi.org/10.1002/etc.152>

- Yordy, J. E., Wells, R. S., Balmer, B. C., Schwacke, L. H., Rowles, T. K., & Kucklick, J. R. (2010). Life history as a source of variation for persistent organic pollutant (POP) patterns in a community of common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) resident to Sarasota Bay, FL. *Science of the Total Environment*, 408(9), 2163–2172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.032>
- Yordy, J. E., Wells, R. S., Balmer, B. C., Schwacke, L. H., Rowles, T. K., & Kucklick, J. R. (2010). Partitioning of persistent organic pollutants between blubber and blood of wild bottlenose dolphins: Implications for biomonitoring and health. *Environmental Science and Technology*, 44(12), 4789–4795. <https://doi.org/10.1021/es1004158>